

EXTRAÇÃO E APLICAÇÃO DA CELULOSE EM FILMES COMPÓSITOS PARA POTENCIAL USO COMO REVESTIMENTO DE FERIMENTOS

Matheus da Silva Gularde¹; André Ricardo Fajardo²

¹UFPel – omatheusgularde@gmail.com

²UFPel – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Resíduos agrícolas como, por exemplo, a casca de arroz (CA) são gerados em abundância e quando descartados incorretamente tornam-se um problema, pois a reutilização ou eliminação desses tipos de resíduo é de alta dificuldade. O fim dado as CA pela maioria dos países produtores de arroz é o descarte direto sem controle ou então a queima do mesmo. A queima das cascas acarreta a produção de um resíduo conhecido como cinzas de casca de arroz que podem eventualmente trazer sérios riscos ao meio ambiente. Em contrapartida, a CA pode ser explorada como uma fonte barata de vários biocompostos. Por exemplo, a CA é constituída por um alto teor de celulose (~50% de seu peso seco), a qual pode ser extraída por meio de métodos relativamente fáceis.

Tendo em vista a preocupação atual com o meio ambiente, a obtenção de materiais renováveis como a celulose a partir de resíduos vegetais como, por exemplo, a CA torna-se uma alternativa sustentável e economicamente viável. A celulose pode ser extraída da CA por meio de métodos de separação lignina-celulose e deslignificação (De Oliveira *et al.*, 2016). O tratamento alcalino utilizando bases fortes é considerado um método bastante eficiente, pois remove grandes quantidades de lignina e de materiais hemicelulósicos, onde se consegue a extração da celulose com alto grau de pureza (Sun *et al.*, 2004).

Por sua vez, a celulose é um polímero formado por grupos D-glicopiranose ligados por ligações do tipo β -1,4-glicosídicas. É o polímero natural mais abundante na natureza com diversas hidroxilas ($-OH$) em sua estrutura. A celulose apresenta fortes interações de hidrogênio de caráter intra e intermolecular, tornando-a insolúvel em água e até mesmo na maioria dos solventes orgânicos. A presença das hidroxilas contribui para a formação de fibras de celulose, as quais possuem natureza hidrofílica (Bemiller e Huber, 2010).

De acordo com Oliveira, *et al.* (2016), as interessantes propriedades da celulose como, por exemplo, alta biodisponibilidade, biodegradabilidade, atoxicidade e biocompatibilidade, incentivam o uso dessa em inúmeras pesquisas com diferentes finalidades de aplicação. Dentre essas, a produção de materiais compósitos utilizando certos biopolímeros surge como uma alternativa atraente na área da biotecnologia. Com base nessas informações o presente trabalho tem como objetivo extrair a celulose da CA utilizando uma metodologia simples e aplicá-la no desenvolvimento de filmes compósitos juntamente com o poli(álcool vinílico) (PVA) visando a obtenção de biomateriais potencialmente úteis como revestimento de ferimentos.

2. METODOLOGIA

Extração da Celulose: Primeiramente as CA foram lavadas abundantemente com H_2O destilada. A etapa de deslignificação e remoção de hemicelulose foi feita por meio de um tratamento alcalino (solução 5% m/v de NaOH) sendo que o sistema foi mantido sob agitação mecânica por 4h a 80 °C.

Em seguida o material foi lavado até pH 7. Repetiu-se essa etapa por mais uma vez. Posteriormente, o material foi branqueado para remoção de impurezas remanescentes e para isso, utilizou-se uma solução 20% m/v de H₂O₂ com pH ajustado para 9. O sistema foi mantido sob agitação mecânica por 5 h a temperatura ambiente. As fibras de celulose branqueadas foram secas e armazenadas para posterior caracterização e uso.

Obtenção de Filmes PVA-Celulose: Para o preparo de filmes, 300 mg de PVA foram solubilizados em 30 mL de H₂O destilada a 80 °C por 4 h. Separadamente, 100 mg de celulose foram adicionadas em 15 mL de H₂O destilada seguido da sonicação do sistema para dispersão das fibras. As duas soluções foram misturadas e agitadas por 15 minutos. Utilizou-se solução HCl 1 M para acidificar o meio (pH 4) e 25 µL glutaraldeído foi utilizado na reticulação dos filmes. A solução resultante foi vertida em placa Petri e seca em estufa por 48h a 50°C. O filme obtido (Filme A) foi purificado em água destilada. De modo similar, também foram preparados filmes contendo vitamina C (Filme B), um agente antioxidante, Própolis (Filme C), um agente bactericida, e vitamina C/Própolis (Filme D), todos em concentração de 0,01% m/m em relação a massa total do filme. Todos os materiais obtidos foram secos e caracterizados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais provenientes foram caracterizados em relação à sua morfologia, composição química e estrutura. Para isso, foram empregadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difração de Raios-X (DRX).

A Figura 1 apresenta as imagens de MEV obtidas da CA "in natura", CA pós-tratamento alcalino e celulose branqueada. Pode-se observar na Figura 1a, que a casca sem tratamento apresentou aspecto granular, com superfícies mais compactas e lisas. Não é possível a identificação das fibras de celulose. Por outro lado, temos que após o tratamento alcalino, observa-se o desprendimento das fibras de celulose, embora essas ainda apresentem alguns resíduos em suas estruturas e material ainda não fibrilar (Figura 1b). Além disso, é notado a aparição de alguns agregados na superfície do material, que podem ser atribuídos à sílica presente na estrutura da CA. O material branqueado (Figura 1c) exibiu a estrutura fibrosa tipicamente observada nos materiais celulósicos, sugerindo que o procedimento foi eficiente.

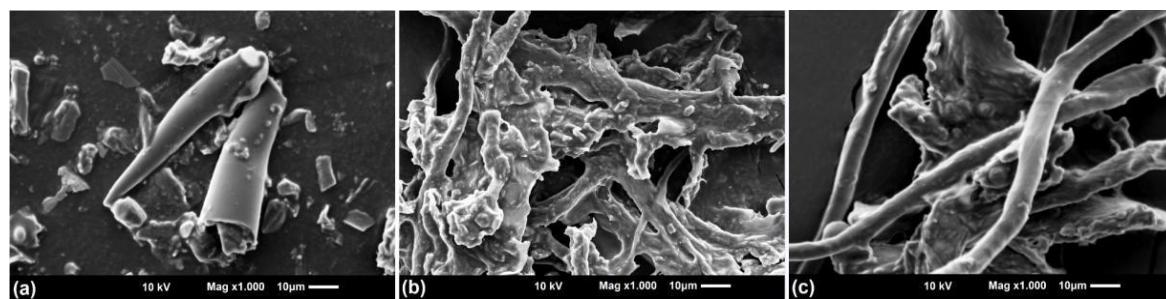


Fig. 1 - Imagens de MEV obtidas para (a) CA "in natura", (b) CA pós-tratamento alcalino e (c) celulose branqueada.

Na Figura 2a temos os espectros de FTIR referentes aos materiais obtidos durante extração da celulose. No espectro da CA, foram observadas bandas em 1741 cm⁻¹ referente ao grupo acetil de lignina e éster de hemicelulose, 1514 cm⁻¹ referente aos anéis aromáticos de lignina, 1431cm⁻¹ devido à deformação CH₂.

Ainda bandas na região de 1280-810 cm⁻¹ referentes a ligação C-O e também uma banda 1090 cm⁻¹ referente a vibração do anel piranose. Após o tratamento alcalino é possível observar modificação no espectro em relação aquele obtido para CA. A celulose extraída apresentou bandas em 3379 e 2893 cm⁻¹ referentes aos estiramentos vibracionais das ligações O-H e C-H respectivamente. Bandas em 1431 e 1323 cm⁻¹ atribuídas à deformações dos grupos –CH₂ e –OH. Vale ressaltar a ausência dos grupos C=O (hemicelulose) e C=C (lignina) que seriam vistos e 1741cm⁻¹ e 1515cm⁻¹ confirma a obtenção de celulose livre de resíduos. Na Figura 2b observamos o espectro do Filme A onde é possível visualizar que as bandas características do PVA e da celulose e pequenas alterações, como o deslocamento banda referente ao grupo –OH na região de 3640-3100 cm⁻¹. Neste espectro também foram observadas bandas em 2990-2800 cm⁻¹ referentes às ligações C-H, 1720 cm⁻¹ pertencente a C=O, onde é possível observar que a interação PVA-Celulose e reticulação com o glutaraldeído. Em relação a Filmes B C e D foi possível observar nos espectros o aparecimento de bandas em 1640 e 3300 cm⁻¹ referentes às ligações C=O e a O-H, devido aos grupos carbonila e hidroxíla provenientes da vitamina C e do própolis, confirmando a incorporação desses na matriz polimérica.

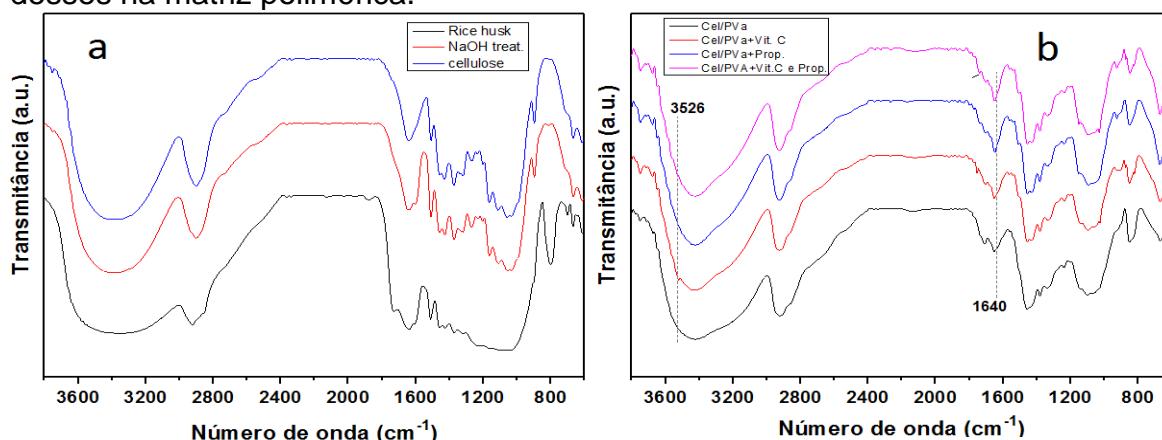


Fig. 2 – Espectros FTIR obtidos para (a) os materiais obtidos e (b) dos filmes A, filme B, filme C e filme D.

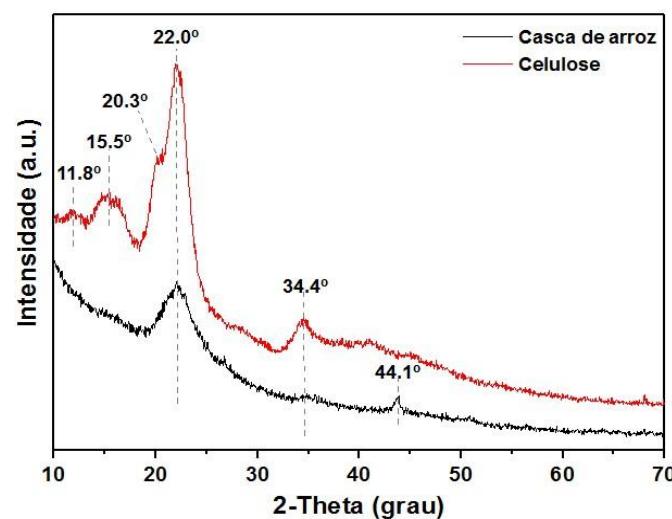


Fig. 3 - Padrões de DRX obtidos para CA "in natura" e celulose

Os padrões de difração de raios-X de CA "in natura" e da celulose extraída (Figura 3) evidenciaram mudanças na estrutura do material devido aos tratamentos com NaOH e o branqueamento. O padrão de DRX da CA apresentou

dois picos largos de difração centrados em $2\theta \approx 22,0^\circ$ e $44,1^\circ$ caracterizando uma estrutura de baixa cristalinidade (ou amorf). Esta estrutura amorf pode ser associada aos compostos não celulósicos presentes na CA (El Halal *et al.*, 2015). Em contrapartida, o padrão de DRX de celulose branqueada apresentou novos picos de difração e melhor definidos em $2\theta \approx 15.5^\circ$, 20.3° , 22.0° e 34.4° , que são típicos da estrutura de celulose tipo I (El Halal *et al.*, 2015). Como já relatado por Segal *et al.*, (1959), este é um resultado esperado após o tratamento químico da CA. Além disso, foi notado no DRX da celulose a ausência do pico de difração em $2\theta \approx 44,1^\circ$ indicando que este plano de difração está relacionado a um composto não celulósico que foi removido após os tratamentos com NaOH e de branqueamento. O índice cristalino da CA e celulose foi calculado seguindo o método empírico proposto por (Segal *et al.*, 1959). Por este método, o índice de cristalinidade calculado foi de 29,5% para CA e de 58,4% para celulose. A maior cristalinidade da celulose em comparação com CA sugere a remoção dos compostos não celulósicos (por exemplo, hemicelulose e lignina) após os tratamentos com NaOH e do tratamento de branqueamento realizados na extração de celulose.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos até o presente momento pode ser concluído que as metodologias utilizadas na extração de celulose no preparo dos filmes a base de PVA-celulose foram eficientes. A análise das imagens obtidos por MEV evidenciaram as mudanças na estrutura da CA após cada etapa de tratamento. Já a análise FTIR confirmou a eficiência da metodologia de extração da celulose e a formação dos filmes contendo vitamina C e/ou própolis. O DRX confirmou a celulose com índice de cristalinidade maior que a CA. Os filmes obtidos serão ainda submetidos a experimentos adicionais (ensaios de absorção de líquido, biodegradação, liberação de Vit. C, etc.) a fim de se confirmar a potencialidades dos mesmos como biomateriais aplicáveis como revestimento de fermentos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEMILLER, J. N.; HUBER, K. C. Carboidratos. In: DAMODARAM, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. A. (Eds.). Química de Alimentos. 4ed. Porto Alegre: Artmed, 2010, Cap. 3, p. 900.

DE OLIVEIRA, J. P.; BRUNI, G. P.; LIMA, K. O.; EL HALAL, S. L. M.; ROSA, G. S.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. R. Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel. *Food Chemistry* 2016, 15, p.153.

EL HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARRENO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. *Carbohydrate Polymers* 2015, 133, p. 644.

SEGAL, L.; GREELY, J. J.; MARTIN, A. E. E CONRAD, C. M.. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer, *Textile Research Journal*, 1959, p. 786.

SUN, R.; SUN, X. F.; TOMKINSON, H. Hemicelluloses and their derivatives. *Hemicelluloses: Science and technology* 2004, p. 2..