

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0802588-6 A2**



(22) Data de Depósito: 13/08/2008
(43) Data da Publicação: 06/04/2010
(RPI 2048)

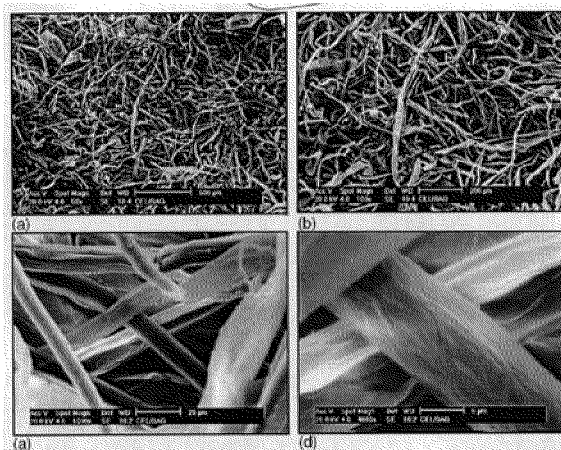
(51) *Int.Cl.:*
D01F 2/24 (2010.01)
D01F 11/02 (2010.01)

(54) Título: **FIBRA OBTIDA A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PRODUTO COMPREENDENDO TAL FIBRA**

(73) Titular(es): FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO - FAPESP, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

(72) Inventor(es): ADALBERTO PESSOA JUNIOR, SILGIA APARECIDA DA COSTA, SIRLENE MARIA DA COSTA

(57) Resumo: FIBRA OBTIDA A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PRODUTO COMPREENDENDO TAL FIBRA. A presente invenção é direcionada à obtenção de fibras a partir de resíduos agroindustriais, em especial de matéria-prima vegetal. Em especial, a presente invenção propõe a utilização do bagaço de cana-de-açúcar, assim como um processo para sua preparação. Especificamente, as fibras obtidas na presente invenção podem ter aplicação têxtil e/ou conter substâncias ativas, tais como medicamentos, enzimas, proteínas ou revestimentos especiais com ação medicamentosa aderidos às fibras por adsorção, incorporação na estrutura do gel ou ligação covalente.





Relatório Descritivo

FIBRA OBTIDA A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PRODUTO COMPREENDENDO TAL FIBRA

5

Campo da Invenção

A presente invenção é direcionada à obtenção de fibras a partir de resíduos agroindustrias, em especial de matéria-prima vegetal. Em especial, a presente invenção propõe a utilização do bagaço de cana-de-açúcar, assim como um processo para sua preparação.

Especificamente, as fibras obtidas na presente invenção podem ter aplicação têxtil e/ou conter substâncias ativas, tais como medicamentos, enzimas, proteínas ou revestimentos especiais com ação medicamentosa aderidos às fibras por adsorção.

Antecedentes da Invenção

As tendências mundiais para o avanço científico e tecnológico na área de novos materiais destacam a importância da utilização de resíduos industriais e agroindustriais como matéria-prima nos processos de produção. A reutilização e reciclagem destes resíduos podem minimizar os problemas ambientais ligados ao acúmulo e diminuir o uso de matérias-primas nobres. No Brasil, a cana-de-açúcar é uma das maiores monoculturas agrícolas com um plantio de 6 milhões de hectares, sendo utilizada para produzir álcool e açúcar. A produção de etanol é de 17,7 bilhões de litros, algo em torno de 35% do total mundial. Estudos indicam que a área plantada deverá ser ampliada em mais 1 milhão de hectares e a oferta de combustível elevada para 27,8 bilhões de litros até 2010. O processamento da cana gera vários resíduos agrícolas, como palha, bagaço, a torta de filtro, a vinhaça e águas residuárias. Desses resíduos, o bagaço é o que se encontra em primeiro lugar em termos de quantidade gerada. Os dados mostram que uma tonelada de cana-de-açúcar pode gerar cerca de 140 kg de bagaço. A produção mundial de bagaço é cerca de

54 milhões de toneladas anualmente. Os custos dos processos de colheita e lavagem do bagaço já são incluídos ao processo de extração do açúcar, tornando assim as condições econômicas excelentes para o processamento do bagaço. Calcula-se que no Brasil a tonelada de bagaço gerado nas usinas vale em torno de US\$ 8/ton, mas alguns especialistas acreditam que esse valor deve ser inferior ao estimado. Atipicamente na safra 1999/2000 o valor da tonelada de bagaço variou de R\$ 0,50 a R\$ 32, devido ao clima desfavorável à cultura (seca e geada). Por outro lado, o bagaço é consumido principalmente nas próprias usinas de açúcar e destilarias de álcool como combustível para a geração de vapor e energia elétrica que pode substituir o óleo combustível usado em outras indústrias localizadas nas regiões canavieiras.

Além do bagaço auto consumido, há excedente. A Copersucar estima que dentre seus cooperados seja produzido um excedente de bagaço de cerca de 7% em relação à produção total. Nas destilarias autônomas esse valor pode ser ainda maior. No entanto, a queima do bagaço apresenta problemas ambientais como, por exemplo, o arraste de material particulado não queimado conhecido como fuligem. Além da poluição causada pela queima, o bagaço pode gerar resíduos durante o transporte e o manuseio. Desta forma a disponibilidade e composição do bagaço de cana têm impulsionado vários grupos de pesquisa a desenvolver tecnologias que visem o seu aproveitamento mais racional. O bagaço é um resíduo rico em carboidrato sendo constituído por fibras e medula, nas proporções de aproximadamente 65% e 35% respectivamente. Como todo material lignocelulósico o bagaço é constituído por três principais componentes macromoleculares: celulose, polioses e lignina.

A celulose é um polímero linear (parte amorfo e parte cristalino) formado por moléculas de anidro-glicose unidas através de ligações β -1,4 glicosídicas, de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$. Este polímero é formado por unidades monoméricas de celobiose que se repetem apresentando sempre o oxigênio que liga os anéis glicosídicos na posição equatorial. No bagaço de cana, a celulose está diretamente ligada com ligninas, pentosanas, gomas, gordura e taninos. As diferenças nas propriedades da celulose são devidas, basicamente,

aos diferentes graus de polimerização. A celulose do bagaço é um polímero que possui uma cadeia com cerca de 2000 a 3000 unidades de glicose.

As polioses (ou hemiceluloses) são compostas pelos açúcares glicose, manose e galactose (hexoses) e xilose e arabinose (pentoses), podendo ainda
5 apresentar quantidades variáveis de ácidos urônicos e desoxiexoses em alguns tipos de vegetais. As polioses apresentam-se na forma de polímeros ramificados de menor massa molar que a celulose e podem ser homopolímeros (exemplo: xilana, formado por xilose) ou heteropolímeros (exemplo: glicomanana formado por glicose e manose). O teor de polioses em diferentes
10 tipos de vegetal é bastante variável, com um valor médio de 20%. A lignina depois da celulose é o composto orgânico mais abundante dentre os materiais lignocelulósicos. Ela é composta basicamente de unidades fenilpropano formando uma macromolécula tridimensional e amorfa, representando cerca de 20 a 30% do total da madeira.

15 A lignina exerce uma função estrutural no complexo celular da parede de plantas superiores, agindo como uma cola que confere coesão ao conjunto de células. A quantidade de lignina varia entre as diferentes espécies de plantas superiores e também entre plantas da mesma espécie. A lignina de bagaço de cana é do tipo HGS com unidades (p-hidroxifenílicas, guaiacílicas e
20 siringílicas), típica de gramíneas. A separação dessas três frações macromoleculares dos materiais lignocelulósicos pode ser realizada por processos mecânicos, físicos, biológicos e químicos.

O processo químico é o mais utilizado nas indústrias de polpa e papel. Para este trabalho foi proposto a separação pela polpação NaOH/antraquinona, conhecida como soda/antraquinona. Na polpação alcalina com NaOH ocorrem
25 reações com a lignina que se baseiam em dois principais mecanismos: a condensação e a hidrólise. A primeira é indesejável porque diminui o poder de remoção da lignina, pois forma uma estrutura rígida difícil de ser solubilizada pelo licor de polpação. Já através da hidrólise, o NaOH ataca a lignina
30 rompendo as macromoléculas de lignina em unidades de baixa massa molar que são solúveis no licor. Isto porque a polpação é feita a altas temperaturas.

Essa remoção da lignina permite que as fibras celulósicas se separem. Uma das reações também importantes é a hidrólise dos carboidratos (celulose e hemicelulose) que também são susceptíveis ao efeito do álcali e à temperatura. No entanto, devido às condições agressivas das reações de polpação alcalina, a celulose é muito degradada, diminuindo o rendimento. Assim, a partir de 1977 a antraquinona (AQ) começou a ser utilizada na polpação para diminuir a degradação dos carboidratos. Polpações utilizando a AQ foram amplamente estudadas em muitos trabalhos verificando-se o efeito da variação de concentração de AQ em polpações alcalinas com NaOH e em sistemas com álcool em água e NaOH, utilizando a AQ como catalisador. A polpação soda/AQ oferece muitas vantagens como à estabilização dos carboidratos, preservando o rendimento, aceleração da polpação alcalina e ainda um aspecto ambiental importante, pois a AQ é uma substância inócua para taxas menores que 5 g/kg de massa corporal, além de ser biodegradável. Antes de iniciar a reação, a AQ é insolúvel no meio. No entanto, devido às condições severas de polpação, a sua solubilização ocorre por redução eletroquímica, tornando-se um composto extremamente solúvel, a antraidroquinona (AHQ). O cozimento nos processos químicos é controlado até atingir-se um número kappa pré-estabelecido o que indica a quantidade de lignina residual na polpa. A reação é realizada a temperaturas entre 160-180 °C com tempo de cozimento entre 0,5-6 horas, dependendo das propriedades desejadas para a polpa. Considerando-se variações nas condições de reação utilizadas (composição do licor, relação sólido/líquido, tempo e temperatura de reação) podem ser obtidas polpas com diferentes graus de rendimento e teor de lignina residual que influem diretamente nas propriedades das polpas e seu posterior uso nos diferentes tipos de papel ou polpas de dissolução.

Os processos de polpação não são suficientes para extrair toda a lignina da matéria-prima, necessitando-se de uma segunda etapa que recebe o nome de branqueamento das polpas. O branqueamento consiste de um tratamento físico-químico, que tem por finalidade remover a lignina residual, ainda presente na polpa celulósica após a polpação. No tratamento com clorito de

sódio seguido da extração alcalina com hidróxido de sódio ocorre a liberação de cloro que reage com a lignina, oxidando-a e degradando-a, produzindo desta forma substâncias solúveis em NaOH.

Os processos de polpação e de branqueamento favorecem o isolamento de fibras (ricas em celulose) da biomassa vegetal. Uma vez que se deseja a obtenção de celulose para a produção de fibras têxteis, a eficiência desses dois processos é muito importante. Polpas celulósicas para obtenção de fibras têxteis devem ter alto teor de pureza química.

Um polímero natural ou artificial deve possuir determinadas propriedades essenciais ou características que o qualifiquem para formar fibras têxteis. As assim chamadas propriedades primárias incluem uma elevada relação comprimento-largura, tenacidade ou adequada resistência, flexibilidade ou maleabilidade, coesão "qualidade para fiação", fiabilidade e uniformidade. As propriedades secundárias objetivam a elevação do conforto e a melhoria da manutenção: forma física, densidade ou gravidade específica, lustro, "regain" alongamento, recuperação elástica (elasticidade, resiliência, comportamento térmico, resistência a microrganismo, resistência a produtos químicos, resistência ao meio ambiente e à luz, etc.). Além disso, para qualificar uma fibra como prática e economicamente viável, o material deve ter um preço competitivo e um suprimento consistente e quantitativo em termos de demanda.

Em relação comprimento-largura é necessária uma razão mínima, em torno de 100, embora a maioria das fibras tenha uma relação muito maior. Isto significa que fibras devem ter um comprimento que seja, no mínimo, 100 vezes superior à largura ou diâmetro. Fibras menores do que 1,27 cm raramente são utilizadas na manufatura de fios. As fibras de algodão, por exemplo, têm um comprimento variável entre 1,27 e 5,08 cm. Para que um produto se transforme em uma fibra têxtil satisfatória são necessárias algumas propriedades como a tenacidade, é necessário que uma fibra possua suficiente resistência para que possa ser processada pelos equipamentos, como também ofereça durabilidade adequada ao produto final para cuja fabricação foi desenvolvida. As fibras

devem ser maleáveis e flexíveis, de forma que possa ser fabricados fios e tecidos passíveis a serem dobrados e que apresentam a qualidade de se moverem com o corpo, permitindo liberdade de movimento. Fiabilidade e coesão são propriedades importantes para as fibras. As coesões das fibras determinam certas características (finura, aparência, textura, volume, durabilidade, facilidade de manutenção, etc.). Para fabricar os fios é necessário que as fibras sejam similares no comprimento e na largura, na qualidade de fiação, coesão e na flexibilidade. Quando as propriedades ou características desejadas estão ausentes ou apenas presentes em níveis muito baixos, os acabamentos selecionados podem ser aplicados para introduzir estas características ou elevar aquelas presentes em baixos níveis. Logo vários acabamentos podem reduzir ou modificar as características indesejáveis das fibras em virtude de suas propriedades secundárias.

A resistência das fibras celulósicas é influenciada pelo grau de polimerização, bem como pela distribuição molecular. Quanto maior o grau de polimerização, mais resistente, em tese, é a fibra. Um grau de polimerização típico para fibras celulósicas naturais fica em torno de 10.000, enquanto para a celulose regenerada como a viscose, por exemplo, ele é de somente 500, no máximo. Nesta invenção propõe-se a utilização da celulose obtida do bagaço de cana-de-açúcar que é uma fibra curta o que influenciaria na qualidade da fibra têxtil obtida, mais segundo os dados da literatura a celulose do bagaço é um polímero que possui uma cadeia com cerca de 2000 a 3000 unidades de glicose, o que permite sua utilização para a produção do liocel, além disso, serão realizadas algumas misturas de celulose de bagaço de cana com de celulose comercial de madeira.

Os fios podem ser utilizados nos processos de produção dos tecidos planos que são artigos produzidos em teares formados pelo entrelaçamento perpendicular alternativo dos fios de urdume e de trama, segundo um desenho denominado padronagem. A trama é o conjunto de fios que ficam dispostos na direção transversal do tecido, representando sua largura. O urdume é o conjunto de fios dispostos na direção do comprimento do tecido.

O liocel foi criado em 1991 pela Courtaulds, tornando-se a primeira nova fibra em 30 anos. O liocel é uma fibra têxtil feita a partir de celulose obtida por um processo de dissolução e fiagem em solvente orgânico, sem formação de derivados. As fibras de liocel são o resultado de intensa investigação na
5 fabricação de fibras não-naturais de origem celulósica de modo diferente do tradicional. O processo de fabricação da fibra de liocel baseia-se num processo de fição em solvente orgânico, utilizando para tal o NMMO (óxido de N-metilmorfolina). A matéria-prima para a produção das fibras é proveniente da celulose de origem natural, ou seja, da madeira de alta qualidade, que é
10 dissolvida numa solução de NMMO e água. Após a evaporação da água, obtém-se uma pasta celulósica de alta viscosidade, a qual é filtrada, fiada, através das fieiras e estiradas em um ambiente de ar e coagulada num banho de fição. Neste processo, o solvente NMMO é quase todo recuperado (99,7%), reciclado e enviado novamente para o processo. A água recuperada
15 durante o processo é usada para as lavagens posteriores das fibras. As propriedades morfológicas das fibras de liocel foram analisadas e foi verificado que a fibra pode ter uma secção transversal circular ou elíptica. Quanto a sua secção longitudinal, a fibra é cilíndrica podendo apresentar fibrilações.

As fibras de liocel são de origens celulósicas e elas possuem boas
20 propriedades para serem aplicadas na área médica, são macias, absorventes e permite a produção de artigos confortáveis. Essas propriedades são essenciais para aplicações no tratamento de pele. Uma alta tenacidade pode ser requerida como, por exemplo, em ligaduras elásticas de pulso, tornozelo, desenvolvimento de válvulas cardíacas e tecidos para sustentação de órgãos,
25 além disso, esses materiais podem conter fármacos incorporados auxiliando no tratamento no local onde está sendo aplicado.

As fibras de origem celulósicas são macias e absorventes, permitindo a produção de artigos confortáveis. São rapidamente laváveis e resistentes aos detergentes fortes, a temperaturas elevadas e a alvejantes, caso estes últimos
30 sejam adequadamente usados. Este grupo de fibras é raramente danificado por

insetos, porém certos fungos como, por exemplo, *Aspergillus* e *Penicilium*, como mofo, podem destruir a celulose ou, pelo menos, causa-lhe sérios danos.

Na presente invenção, foi feita a incorporação de uma proteína, a albumina do soro bovino, nas fibras obtidas a partir do bagaço da cana-de-açúcar.

Na presente invenção, o bagaço de cana-de-açúcar foi utilizado como matéria prima para a obtenção de celulose. A celulose obtida foi utilizada para a produção de fibras que foram avaliadas quantos às propriedades físico-químicas, mecânicas e morfológicas. E como isso se pode concluir que:

- 10 • O rendimento do processo de polpação do bagaço e classificação das polpas foi de 38,5%. Este rendimento em termos de reação está no mesmo patamar do encontrado por outros autores. Este material é considerado de alto valor agregado.
- 15 • De forma geral, tanto branqueamento com peróxido quanto com clorito de sódio foram eficientes. No entanto, levando-se em consideração a toxicidade dos reagentes e as dificuldades de manuseio, o peróxido de hidrogênio é o mais recomendável.
- 20 • As fibras obtidas da celulose pura e de bagaço de cana sem hidrólise e branqueada com peróxido de hidrogênio foram as que apresentaram valores de tenacidade de 4,3 cN/tex, compatíveis com as fibras de liocel segundo os dados da literatura 4,24-4,41 cN/tex. Este resultado é um bom indício que a celulose do bagaço de cana pode ser utilizada para a produção de fibras de liocel.
- 25 • Todas as fibras obtidas de celulose pura, de bagaço e mistas apresentaram capacidade de absorção de água na faixa de 60-86%. Isto torna essas fibras interessantes para determinadas aplicações médicas, por exemplo, para cobertura de ferimentos que apresentam secreção, uma vez que estas fibras têm
- 30 capacidade de absorver as secreções e desta forma promover a

secagem do fermento. O perfil de perda de massa na foi na faixa de 2,5 – 26% em 30 dias.

- O estudo com BSA incorporada na estrutura do gel das fibras mostrou que a máxima liberação da proteína foi próxima de 150 horas. Por outro lado, quando a proteína foi adsorvida o pico máximo foi com 25 horas e depois de 150 horas houve uma queda de 50% na liberação. Este fato deve-se provavelmente às fracas interações entre a proteína e a estrutura das fibras. Com base nestes resultados, está sendo proposto um método de ligação covalente, que permitirá que a proteína atue por mais tempo na superfície do fermento.
- O tipo de ligação da proteína na fibra vai depender da aplicação médica desejada para essa fibra. Os resultados foram promissores para utilização de celulose de bagaço de cana como matéria-prima para obtenção de fibras. Mas sugerimos o uso da técnicas de “eletrospinning” para produção de nanofibras a partir de polímeros naturais, para obtenção novos materiais têxteis de interesse da área médica (curativos, regenerativos, cirúrgicos, etc), por se tratar de uma tecnologia de ponta, amplamente pesquisada no mundo, porém pouco estudada no Brasil.

A busca na literatura patentária é ampla em relação à produção de fibras têxteis, entretanto, nenhum documento cita ou sugere à obtenção de fibras têxteis a partir da cana-de-açúcar. Assim, serão relatados os documentos mais relevantes.

O documento WO 98/14648 descreve um método para produção de uma fibra de liocel obtido através do processo de extrusão compreendendo as etapas de: 1) dissolver a celulose em um solvente de amina aquosa terciária para a formação de uma solução, 2) extrusão de uma solução em um corante em um banho de coagulação para formar o precursor de extrusão, 3) lavar o precursor de extrusão livre de solventes, 4) secagem do precursor de

extrusão, para a obtenção do liocel. Caracterizado pelo fato de pelo menos uma parte da celulose da fase 1) ser submetida a uma radiação de alta de energia em uma faixa que vai de 1 a 4 Kgy.

5 A presente invenção difere deste documento por não compreender uma etapa de uso de radiação de alta energia.

O documento WO 99/47733 que descreve um processo para obtenção de fibras de liocel, a partir de material compreendendo alta quantidade de hemicelulose, baixo teor de lignina e celulose com baixo grau de polimerização. De acordo com a descrição deste documento, durante o processo de produção do liocel é utilizada uma etapa de branqueamento que compreende o uso de hidróxido de sódio, hipoclorito de sódio, peróxidos e perácidos.

A presente invenção difere deste documento não compreender uma etapa de remoção de metais de transição encontrados na amostra vegetal.

15 O documento PI 9711352-2 descreve fibras de liocel obtidas a partir de polpas de serragem cujo processo de produção compreende uma etapa de dissolver a celulose em óxido de amina para formar um **dope**. As fibras são então produzidas por extrusão através de pequenas aberturas em uma corrente de ar, que puxa os filamentos latentes da solução de celulose ou por expulsão centrífuga do **dope** através de pequenas aberturas.

20 A presente invenção difere deste documento por não compreender a etapa de dissolução em óxido de amina.

Portanto, pode-se ver que nenhum documento do estado da técnica demonstra ou sugere o uso de resíduos agroindustriais para produção de fibras, sendo então a presente invenção nova e inventiva.

25

Objeto da Invenção

É um objeto da presente invenção uma fibra obtida a partir de resíduos agroindustriais. Em especial, essa fibra é uma fibra têxtil, útil na confecção de vestimentas.

30 Em uma realização opcional, essa fibra compreende adicionalmente uma substância ativa.

É um adicional objeto da presente invenção um processo de produção de fibras a partir de resíduos agroindustriais, compreendendo as etapas de:

- a) obtenção da celulose a partir dos resíduos agroindustriais;
- b) fiação das fibras obtidas no item a); e
- 5 c) opcionalmente adicionar pelo menos uma substância ativa à fibra do item b).

É um adicional objeto da presente invenção um produto compreendendo a fibra obtida pelo processo acima. Em especial tal produto pode ser um produto têxtil, como por exemplo um tecido e/ou malha.

10

Breve Descrição das Figuras

A **Figura 1** mostra as microscopias das polpas soda/AQ de bagaço de cana-de-açúcar antes da classificação e do branqueamento. (a) 50 X, (b) 100X, (C) 1000 X e (d) 4000X.

- 15 A **Figura 2** mostra o aspecto das fibras têxteis obtidas de celulose comercial (a) e de bagaço sem hidrólise e branqueadas com H_2O_2 (b).

A **Figura 3** mostra a microscopia eletrônica de varredura das fibras têxteis obtidas, (a e b) celulose comercial, (c e d) celulose de bagaço SH/ H_2O_2 .

- 20 A **Figura 4** mostra a microscopia eletrônica de varredura das fibras têxteis obtidas, (a e b) celulose de bagaço CH/ H_2O_2 , (c e d) celulose de bagaço CH/Clorito de sódio.

A **Figura 5** mostra a absorção de água das fibras obtidas da celulose pura e do bagaço por períodos de 30 dias. (-□-) Celulose Bag SH/ H_2O_2 , (-●-) Celulose Bag CH/ H_2O_2 , (-▲-) Celulose Bag SH/CLO e (-◇-) Celulose comercial.

- 25 A **Figura 6** mostra a absorção de água das fibras obtidas da celulose pura e do bagaço por períodos de 30 dias (-◆-) Celulose mista (40% A +60% B), (-●-) Celulose mista (60% A +40% B), (-▲-) Celulose mista (50% A +50% B) e (-◇-) Celulose comercial (A) e (-□-) Celulose Bag SH/ H_2O_2 (B).

- 30 A **Figura 7** mostra a perda de massa das fibras obtidas da celulose pura e do bagaço por períodos de 30 dias. (-□-) celulose Bag SH/ H_2O_2 , (-●-) celulose Bag CH/ H_2O_2 , (-▲-) celulose Bag SH/CLO e (-◇-) celulose comercial.

A **Figura 8** mostra a perda de massa das fibras obtidas da celulose pura e do bagaço por períodos de 30 dias (-♦-) Celulose mista (40% A +60% B), (-●-) Celulose mista (60% A +40% B), (-▲-) Celulose mista (50% A +50% B) e (-◇-) Celulose comercial (A) e (-□-) Celulose Bag SH/H₂O₂ (B).

5 A **Figura 9** mostra a liberação de BSA incorporada nas fibras em função do tempo. (-□-) Celulose Bag SH/H₂O₂, (-●-) Celulose Bag CH/H₂O₂, (-▲-) celulose Bag SH/CLO e (-◇-) Celulose comercial.

A **Figura 10** mostra a liberação de BSA adsorvida nas fibras em função do tempo. (-□-) celulose Bag SH/H₂O₂, (-●-) celulose Bag CH/H₂O₂, (-▲-) celulose
10 Bag SH/CLO e (-◇-) celulose comercial.

Descrição Detalhada da Invenção

Os exemplos aqui mostrados têm o objetivo apenas de exemplificar uma das possíveis realizações da invenção, sem, contudo limitá-la, de forma que
15 realizações similares estão dentro do escopo da invenção.

Para efeitos dessa invenção, a expressão “fibra” deve ser entendida como englobando: fibras, definida como o material que compõem a matéria prima para a elaboração do tecido, podendo ser natural ou químico (artificial ou sintético); nanofibras, fibras obtidas na escala nanométrica; filamentos, definido
20 como fibras de um comprimento indefinido; e firos, definido como um termo genérico utilizado para descrever um cabo contínuo de fibras, filamentos ou outro material de possível utilização na fabricação de tecidos ou malhas.

Resíduos agroindustriais

25 O resíduo agroindustrial é um subproduto do processamento do vegetal, e é constituído, principalmente de celulose, polioses e lignina.

O resíduo agroindustrial útil na presente invenção é escolhido dentre bagaços vegetais comumente encontrados como bagaço de cana-de-açúcar e agave.

30 Em especial, o bagaço resultante do processamento da cana-de-açúcar pode ser proveniente de qualquer método de processamento tais como o

processamento para a obtenção de álcool e/ou o processamento para a obtenção de açúcar. Na presente invenção, o bagaço utilizado foi proveniente da obtenção de açúcar.

5 Obtenção da celulose - Redução de Lignina

A obtenção da celulose, realizada mediante redução de lignina e polioses, pode ser feita por métodos comumente conhecidos como a hidrólise, polpação e branqueamento.

10 A polpação é preferencialmente realizada com uma mistura NaOH/antraquinona, onde a relação mistura (licor):bagaço é de 5:1 a 15:1, preferencialmente 12:1. O branqueamento pode ser realizado por diversos métodos com peróxido em três etapas e com clorito de sódio:

- extração alcalina com hidróxido de sódio (E);
- 15 - tratamento de quelação com DPA-dietilenotriamina-penta-ácido acético (Q);
- tratamento com peróxido de hidrogênio (P); e
- branqueamento como reagente clorito de sódio (I);

20 Cada um dos métodos descrito acima é conhecido do estado da técnica e uma ou mais etapas podem ser utilizadas. Preferencialmente a lignina presente no bagaço é reduzida com as etapas de polpação, extração alcalina, quelação e tratamento com peróxido de hidrogênio.

25 Processo de Fiação

A etapa de fiação pode ser realizada por qualquer método de fiação já descrito no estado da técnica tais como a extrusão, a fiação a anel, fiação a rotor, fiação open-end e/ou a mistura dos mesmos. Na presente invenção, o método de fiação utilizado foi o da extrusão.

Pelo método de fiação por extrusão utilizado na presente invenção obtem-se fibras que variam de 100 a 200 μm de diâmetro. Especificamente as fibras obtidas na presente invenção, apresentaram diâmetros de 108 à 179 μm .

5 Substâncias Ativas

Em especial, a substância ativa é escolhida do grupo que compreende, mas não se limita a, moléculas e/ou biomoléculas com ação terapêutica tais como fármacos e/ou proteínas com ação anti-inflamatória, analgésica, antifúngicas, antimicrobianos, antivirais, antitumorais, bloqueadores da
10 radiação UV, cicatrizantes, hidratantes, anti-odor, dentre outros possíveis bem como qualquer outra molécula e/ou biomolécula com ação terapêutica e/ou a mistura dos mesmos.

A molécula e/ou biomolécula é adicionada através de dois métodos distintos:

- 15 a) pela adição à mistura dos componentes, na forma de gel, antes da fiação; ou
- b) pela adsorção aos fios já formados
- c) Ligação covalente

A molécula e/ou biomolécula é adicionada ao gel em concentrações que
20 variam de 1 a 20mg/g. Especificamente, na presente invenção, a molécula e/ou biomolécula foi adicionada ao gel na concentração de 5mg/g.

A molécula e/ou biomolécula é adsorvida aos fios pela imersão dos mesmos em uma solução aquosa compreendendo a molécula e/ou biomolécula em concentrações que variam de 1 a 20 mg/mL. Especificamente, na presente
25 invenção, a solução aquosa da molécula e/ou biomolécula utilizada na imersão das fibras tem concentração 5mg/mL.

Especificamente, a molécula e/ou biomolécula adicionada pode se desprender do fio e atingir a célula da pele à qualquer profundidade tais como as células da epiderme, da derme, da hipoderme e/ou tecidos adjacentes.

30 Preferencialmente a molécula e/ou biomolécula ativa é escolhida do grupo que compreende albumina, o megazol, bromelina e/ou lisozima.

Exemplo 1. Obtenção do bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar em sua forma bruta foi previamente caracterizado contendo 43,7% de glucana, 27,6% de polioses, 22,4% de lignina Klason, 1% de lignina solúvel em H_2SO_4 e 2,8% de cinzas. O bagaço foi seco ao ar por cerca de 10 dias até atingir um teor de umidade de aproximadamente 10%; em seguida foi embalado em sacos de polipropileno e guardado em câmara fria a 4°C. O tamanho médio das partículas do bagaço utilizado foi de 8 a 60 mm de comprimento e 0,4 mm de diâmetro de um filamento único sendo 4 mm o diâmetro do aglomerado. Essas medidas foram realizadas utilizando um paquímetro Mitutoyo (0 a 250 mm).

Exemplo 2. Redução da lignina do bagaço de cana-de-açúcar

Exemplo 2.1. Polpações soda/AQ

As polpas NaOH/AQ foram obtidas utilizando 4,5 g de bagaço de cana e solução de NaOH 20,64% (m/v) (16% de Na_2O ativo) obedecendo à relação licor: bagaço de 12:1 (v/m) e 0,15% (m/v) de AQ em relação à massa seca de bagaço. A reação foi feita em um reator de aço inoxidável, com capacidade de 500 mL, a 160°C por 120 min, O tempo de aquecimento até a temperatura de 160°C previamente determinado foi de 90 min, resultando em um tempo total de processo de 210 min. As polpas obtidas foram exaustivamente lavadas com água destilada até atingir pH 7 e foram secas a 25°C. Para obter 100 g de polpa foram realizadas cerca de 70 reações. Os rendimentos das polpas foram calculados pela equação 1 (a massa seca refere-se ao material sem umidade):

25

$$RT = \frac{m}{M} \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

RT = rendimento total (%);

30 M = massa de bagaço (g) (base seca);

m = massa de polpa obtida após o término da polpação (g) (base seca).

Após a etapa de polpação foi possível observar (**Tabela 1**) que o rendimento total da polpa soda/AQ foi 46% e depois da classificação o teor de rejeitos foi 16,9%. O ideal seria após a etapa de polpação soda/AQ passar a polpa por uma etapa mecânica de desfibrilação para romper as partículas de bagaço que ainda restam no meio reacional, diminuindo deste modo a quantidade de rejeitos. O rendimento classificado para o processo de polpação foi de 38,6%. Este valor está na mesma faixa dos valores encontrados por outros autores par polpação alcalina e outros tipos de polpação, que foram na faixa de 33,1 - 40,9 para o bagaço e palha da cana-de-açúcar.

Tabela 1. Resultados da polpação soda/AQ do bagaço de cana-de-açúcar.

	Lavagem	pH inicial	pH final	R total (%)	Rejeitos (%)	R Classif. (%)
Polpa soda /AQ	água	13,8	6,7	46	16,9	38,6 (32,4)

R rendimento.
Classif.classificado

Exemplo 2.2. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de polpa*

As amostras de polpas sem classificação e de fibras têxteis obtidas de celulose comercial e de bagaço foram colocadas em um suporte com fita de carbono e revestidas com ouro. Foi utilizado um microscópio da marca Philips XL serie do laboratório de microscopia eletrônica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.A amplitude utilizada para a análise de polpa foi 50 a 400 vezes e para fibras têxteis de 12 e 100 vezes.

A **Figura 1** mostra as microscopias das polpas soda/AQ de bagaço de cana-de-açúcar antes da classificação, onde podem ser observadas fibras de tamanho variado. Durante o processo de polpação soda/AQ a altas temperaturas, há remoção da lignina o que permite que as fibras celulósicas se separem. Devido às condições da própria reação de polpação alcalina, a

celulose também pode ser degradada, diminuindo o rendimento. O processo de polpação pode não ser suficiente para desfibrar o material. O ideal seria após a etapa de polpação soda/AQ passar a polpa por uma etapa mecânica de desfibrilação ou classificação.

5

Exemplo 2.3. Classificações das polpas do bagaço de cana-de-açúcar

Devido à presença de rejeitos na polpa soda/AQ (verificado visualmente após o término da polpação) foi necessário fazer a classificação das polpas, obtendo-se deste modo o rendimento classificado.

10

Para a classificação das polpas de bagaço de cana, cada amostra foi desagregada (consistência de aproximadamente 0,3%) em aparelho MA-1032. A suspensão de polpa foi adicionada em um classificador do tipo Somerville com fenda de 0,15 mm. As polpas classificadas foram centrifugadas e guardadas em câmara fria a 4°C.

15

Exemplo 2.4. Hidrólises ácidas das polpas soda/AQ

As hidrólises ácidas das polpas foram realizadas utilizando 100 mg de H_2SO_4 concentrado por 1 g de matéria seca e relação final matéria seca – solução ácida de 1:10, a temperatura de 121°C, por 10 minutos. O ideal é fazer a hidrólise ácida do bagaço ou outro resíduo antes do processo de polpação para remoção de parte das polioses e com isso facilitar a remoção da lignina.

20

Exemplo 2.5. Análise química da composição do bagaço

A fração principal de lignina foi determinada por gravimetria após hidrólise com H_2SO_4 72%. O bagaço foi moído até passar por uma malha de 20 mesh (partículas menores que 0,42 mm) e foi seco a 60°C por 40 min.

25

Amostras de 1 g de bagaço seco e polpa foram pesadas com precisão de 0,1 mg e transferidas para béqueres de 100 mL e tratadas com 5 mL de H_2SO_4 72 %, sobre vigorosa agitação, em banho termostatizado a $45 \pm 0,5^\circ C$ por 7 min. As reações foram interrompidas com adição de 25 mL de água destilada. As amostras foram transferidas para frascos Erlenmeyer de 250 mL,

30

elevando-se o volume de água a 137,5 mL. Para a completa hidrólise dos oligômeros restantes, os frascos Erlenmeyer foram fechados com papel alumínio e autoclavados por 30 min a 1,05 bares e 121°C. Após a descompressão da autoclave, os frascos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente, sendo a mistura reacional filtrada e os hidrolisados transferidos e avolumados com água destilada em balões volumétricos de 250 mL.

Os materiais retidos no papel de filtro previamente tarado (lignina Klason) foram lavados com aproximadamente 900 mL de água destilada e secos em estufa a 105±3°C até massas constantes.

As quantidades de lignina solubilizadas em meio ácido foram determinadas: alíquotas de 5 mL de hidrolisado foram diluídas com água destilada em balões de 100 mL, após alcalinização com NaOH 6,5 mol.L⁻¹ até pH 12,5. As frações de ligninas solúveis foram determinadas pela absorbância a 280 nm em um equipamento UV visível Beckman Du 640, usando como referência NaOH 6,5 mol.L⁻¹. A determinação da lignina solúvel foi calculada pela equação 3.

$$C_{lig} = [(0,04187 \times A_{lig280} - A_{pd280}) - 0,32790] \times 10^{-3} \quad (\text{equação 3})$$

20

Onde:

C_{lig}...concentração de lignina em g/L

A_{lig280}...absorbância da solução de lignina, em 280 nm.

A_{pd280}...c₁ε₁ + c₂ε₂ = absorbância, em 280 nm dos produtos de decomposição dos açúcares (furfural e hidroximetilfurfural) cujas concentrações (c₁ e c₂) e absortividades (ε₁ e ε₂) foram determinadas previamente por cromatografia líquida de alta eficiência e por UV. As cinzas foram determinadas utilizando cerca de 1 g das amostras de bagaço de cana ou 1 g de lignina. As amostras com umidade conhecida foram pesadas com precisão de 0,1 mg em um cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado. Em seguida, o material foi calcinado inicialmente a 300°C e depois por mais de 2 h

30

a 800°C. Após a calcinação, o cadinho foi resfriado em dessecador e o teor de cinzas calculado pela equação 4.

$$\%czy = (M2 - M1) / M3 \times 100 \quad (\text{equação 4})$$

5

Onde:

%czy. porcentagem em massa de cinzas

M1... massa do cadinho calcinado vazio, em g

M2... massa do cadinho com cinzas, em g

10 M3... massa de bagaço ou lignina seca, em g

A celulose e as hemiceluloses foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Foi realizada a quantificação dos açúcares produzidos presentes nos hidrolisados ácidos, que foram filtrados em Sep-Pak C18 (Waters), para a remoção de partículas em suspensão e de compostos aromáticos e então, injetados diretamente (alça de injeção de 20 µL) em uma coluna Aminex HPX-87H (300 X 7,8 mm) de troca iônica, utilizando H₂SO₄ 0,005 M como fase móvel com fluxo de 0,6 mL.min⁻¹, a 45 °C e detector de índice de refração. A quantificação dos açúcares foi realizada por comparação com padrões. O furfural e hidroximetilfurfural foram determinados por CLAE em coluna RP-18 (10 µm) utilizando-se acetonitrila / água 1:8 (v/v) com 1% de ácido acético como fase móvel, com fluxo de 0,8 mL.min⁻¹ a 25°C O hidrolisado foi filtrado em membrana RC 25 de 45 µm e injetado diretamente na coluna através de uma alça de injeção de 20 µL. Os compostos foram detectados a 276 nm e as concentrações de furfural e hidroximetilfurfural foram determinadas a partir de curvas de calibração obtidas de compostos puros.

Pode-se observar na **Tabela 2** que após o processo de polpação do bagaço de cana, o conteúdo de glucana para polpa não classificada é 48,8% maior do que para o bagaço. Depois da classificação o conteúdo de glucana aumenta 3,9% em relação à polpa não classificada. A classificação permite a

30

retirada do material que não foi desfibrado durante o processo de polpação. Na **Tabela 2**, pode-se observar que com a hidrólise houve uma redução de 63,3% no conteúdo de polioses em relação à polpa não classificada e 55% em relação à classificada. A hidrólise reduz o conteúdo de polioses, permitindo assim uma

5 celulose mais pura após o branqueamento.

Tabela 2. Composição química do bagaço *in natura* e das polpas classificadas e não classificadas e hidrolisadas.

Componentes	<i>in natura</i>	Polpa não classificada	Polpa classificada	Polpa hidrolisada
Glucana (%)	43,1 ± 0,7	84,1 ± 0,5	87,5 ± 0,3	88,9 ± 0,3
Polioses (%)	27,6 ± 0,3	4,9 ± 0,1	4,0 ± 0,1	1,8 ± 0,3
Lignina Klason (%)	22,4 ± 1,1	2,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,2
Lignina solúvel (%)	1,0 ± 0,1	5,0 ± 0,2	4,0 ± 0,3	3,5 ± 0,4
Total de lignina (%)	23,5 ± 1,2	7,8 ± 0,3	6,0 ± 0,4	4,8 ± 0,6
Cinzas (%)	2,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1	n.d	n.d
Extrativos (%)	n.d	n.d	n.d	n.d
Total	97,0 ± 2,3	97,9 ± 0,9	97,7 ± 0,8	95,7 ± 1,2

n.d não determinado

10

Exemplo 3. Branqueamento das polpas do bagaço de cana-de-açúcar com NaOH/quelante

Em cada amostra de polpa classificada e/ou hidrolisada inicialmente foi realizada uma seqüência de branqueamento químico constituído de três

15 estágios: extração alcalina com hidróxido de sódio (E), tratamento de quelação com DPA-dietilenotriamina-penta-ácido acético (Q) e tratamento com peróxido de hidrogênio (P).

Passo 1. Tratamento com Hidróxido de Sódio (E)

20 A seqüência de branqueamento químico foi iniciada pelo tratamento das polpas com hidróxido de sódio.

Amostras de 25 g de polpa foram colocadas em frascos Erlenmeyer de 1000 mL juntamente com 360 mL de água destilada e mantida sob agitação mecânica até a obtenção de um material homogêneo. Os frascos foram

transferidos para um banho termostatzado ($60 \pm 3^{\circ}\text{C}$) e, após equilíbrio térmico foi adicionado hidróxido de sódio (3% base polpa seca); os frascos foram mantidos sob agitação por 60 min. Após esse tempo, as polpas tratadas foram filtradas em funil Buchner, lavadas com água destilada até pH próximo ao neutro, secas à temperatura ambiente e guardadas para análise posterior.

Passo 2. Tratamento com quelante (Q)

A etapa de quelação foi usada visando à remoção de possíveis metais presentes nas polpas, pois a presença desses metais pode consumir o peróxido de hidrogênio usado na posterior etapa de branqueamento.

Após o branqueamento com hidróxido de sódio, amostras de 15 g de cada polpa foram colocadas em frascos Erlenmeyer de 1000 mL juntamente com 500 mL de água destilada e mantida sob agitação mecânica até a obtenção de um material homogêneo. Os frascos foram transferidos para um banho termostatzado ($60 \pm 3^{\circ}\text{C}$). Após equilíbrio térmico, foi adicionado DTPA (0,4% de base seca) e os frascos foram mantidos sob agitação por 30 min. Posteriormente, as polpas tratadas foram filtradas em funil Buchner, lavadas com água destilada até pH próximo ao neutro, secas à temperatura ambiente e guardadas para posterior análise.

Passo 3. Tratamento com Peróxido de hidrogênio (P)

Na sequência do branqueamento, amostras de 10 g de cada polpa tratada anteriormente foram colocadas em frascos Erlenmyer de 500 mL juntamente com 145 mL de água destilada e sulfato de magnésio (0,05 g de MgSO_4 /100 g de polpa). Os frascos foram mantidos sob agitação mecânica até a obtenção de um material homogêneo. O sulfato de magnésio aqui adicionado teve a função de proteger a celulose da degradação, pois o peróxido além de reagir com a lignina, pode também reagir com a celulose o que ocasiona uma possível despolimerização.

Os frascos foram transferidos para o banho termostatzado ($60 \pm 3^{\circ}\text{C}$) e, após equilíbrio térmico, foi adicionado peróxido de hidrogênio (3% base seca

de polpa seca), e o pH foi corrigido para 10 com a adição de hidróxido de sódio e os frascos mantidos sob agitação por 60 min. As polpas branqueadas foram filtradas em funil Buchner, lavadas com água destilada até pH próximo ao neutro, secas à temperatura ambiente e guardadas para análise posterior.

5 O branqueamento não foi eficiente para remoção da lignina. E uma nova etapa foi realizada. Em Erlenmyer de 250 mL foram adicionados 5 g de polpa e 100 mL de um banho preparado com 0,005 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,5 g de silicato de sódio e 0,2 g de Delinil B16. Os frascos foram colocados em banho termostatzado ($60 \pm 3^\circ\text{C}$) e, após equilíbrio térmico, foram adicionados 5 mL de
10 peróxido de hidrogênio 35% e mantido com agitação por 1 h.

Depois de realizadas essas três etapas pôde-se verificar visualmente que o branqueamento não foi eficiente para a remoção da lignina. E uma nova etapa foi realizada utilizando o silicato de sódio. A estabilidade da solução de peróxido de hidrogênio é limitada. Para aumentar a estabilidade das soluções
15 de branqueamento, adiciona-se um estabilizador, normalmente o silicato de sódio. Pode-se ainda utilizar-se o fosfato trissódico, ou adicionar um estabilizador orgânico, que apóia a ação do silicato e permite diminuir a sua concentração.

A **Figura 2** mostra o aspecto das fibras têxteis obtidas de celulose
20 comercial e de bagaço sem hidrólise e branqueadas com H_2O_2 . Pode-se observar na **Figura 2a** e **b** que não há diferença visual nos aspectos entre as fibras obtidas de celulose comercial **Figura 2a** em relação às obtidas de celulose obtida de bagaço **Figura 2b**.

25 **Exemplo 4. Branqueamento das polpas de bagaço de cana-de-açúcar com clorito de sódio (I)**

Para comparação, foi realizado também branqueamento em única etapa usando como reagente clorito de sódio (I) .

O clorito de sódio é um agente eficaz de branqueamento da celulose,
30 que provoca apenas uma pequena degradação da fibra. Além disso, tem a

vantagem de ser um produto branqueador por excelência das fibras sintéticas, o que o torna particularmente aconselhável nas misturas de fibras.

O principal inconveniente que a utilização de clorito de sódio apresenta é a liberação de dióxido de cloro, gás tóxico e muito corrosivo, o que tem limitado bastante a utilização desse processo.

O branqueamento com clorito de sódio foi realizado em uma única etapa. Foram pesados 10 g de polpa classificada obtida do processo de polpação soda/AQ com e sem hidrólise ácida.

As amostras foram colocadas em frascos Erlenmyer com 333 mL de água destilada. Os frascos foram transferidos para um banho termostatizado ($70 \pm 5^\circ\text{C}$) e, após equilíbrio térmico, foram adicionados 3,4 mL de ácido acético glacial e 8,4 g de clorito de sódio e os frascos foram mantidos sob agitação por 60 min. Após este tempo as misturas foram resfriadas em banho de gelo até 10°C . As polpas branqueadas foram filtradas, lavadas com água destilada até o filtrado apresentar-se incolor e pH próximo ao neutro (cerca de 5 L de água), secas à temperatura ambiente e guardadas para análise posterior.

Exemplo 5. Preparo das fibras têxteis

As fibras foram preparadas utilizando 10% de celulose, adicionando 80% de óxido de N-metilmorfolina (NMMO) e 10% de água a 75°C por 30 min. A extrusão das fibras foi feita em um banho contendo água a temperatura ambiente.

As **Figuras 3 e 4** mostram as imagens de MEV das fibras obtidas de celulose comercial e de bagaço de cana. Pode-se observar que as fibras estão orientadas em uma direção e apresentam certa regularidade apesar do processo de extrusão manual. É possível observar também a presença de estrias na superfície das fibras (**Figura 3 b e d e 4 b e d**), provavelmente devido às micro ranhuras presentes na agulha utilizada na seringa para extrusão.

Exemplo 6. Caracterização das Fibras

Exemplo 6.1. Ensaaios de absorção de água e perda de peso

Os experimentos foram realizados em triplicatas. As fibras foram pesadas e imersas em 15 mL de uma solução tampão de PBS com $7,4 \pm 0,02$.

- 5 Os frascos com as amostras foram selados com parafilme e colocados em um banho com agitação (60 rpm) a 37°C. Após os períodos de tempo determinados (1, 3, 5, 7, 15, 21, 30 dias) as amostras foram removidas e determinadas suas massas. A quantidade de água absorvida foi calculada pela equação 5.

$$10 \quad \% \text{ água absorvida} = \frac{(mw - mi)}{mi} \times 100 \text{ (equação 5)}$$

Onde:

mi = massa inicial da amostra

mw = massa da amostra úmida.

- 15 Ao fim de cada teste as amostras foram submetidas à secagem a 37°C e foram novamente pesadas para se determinar a massa seca final de modo a ser calculada a perda de massa segundo a equação 6.

$$\% \text{ perda de massa} = \left(\frac{mf - mi}{mi} \right) \times 100$$

(equação 6)

Onde:

- 20 mf = massa final da amostra após a secagem

mi = massa inicial da amostra.

- 25 A **Figura 5** mostra os resultados de absorção de água em função do tempo. A capacidade de um material em reter água em sua estrutura, o torna interessante para determinados tipos de aplicações na área médica, como por exemplo, em suturas. Principalmente em casos de ferimentos onde haja a presença de secreção. Uma fibra com capacidade de absorver água poderá ser capaz de remover a secreção, promovendo a cicatrização do ferimento.

Dependendo da aplicação, as especificações mais importantes em medicina são a absorbância, tenacidade, flexibilidade, maciez, e em certos casos bioestabilidade e biodegradabilidade. Pode-se observar na **Figura 5** que a fibra que apresentou capacidade maior de absorção de água foi a obtida da celulose de bagaço de cana sem hidrólise e branqueadas com clorito de sódio chegando a 80%, seguida da fibra de celulose comercial 70% e celulose do bagaço de cana com hidrólise e branqueada com peróxido de hidrogênio. Foram retiradas as amostras em períodos de tempo determinados (1, 3, 5, 7, 15, 21 e 30 dias), logo no primeiro dia de teste a absorção de água para todas as amostras foram maiores que 60%.

Pode-se observar na **Figura 6** que todas as fibras obtidas de celulose mista apresentaram maior capacidade de absorção de água a partir do quinto dia de ensaio, os valores ficaram na faixa de 77,5 a 82,4%. No entanto, para as fibras obtidas de celulose pura a absorção foi de 69,2% e para as fibras de bagaço sem hidrólise branqueada com H_2O_2 foi 65%.

Pode-se observar na **Figura 7** que a maior perda de peso foi para a fibra obtida da celulose comercial 25% com 30 dias e para as fibras obtidas do bagaço de cana as perdas foram cerca de 20% com 30 dias de ensaio. Essa maior perda de massa da fibra obtida de celulose comercial pode ser devido à maior liberação do reagente óxido de N-metilmorfolina utilizado no preparo do gel.

Pode-se observar na **Figura 8** que a perda de massa para as fibras obtidas de celulose comercial foram maiores até 15 dias. O perfil de perda de massa para as fibras obtidas de celulose mista foi muito semelhante, com exceção das fibras obtidas de celulose mista (40% A +60% B) que teve queda mais acentuada a partir do sétimo dia de ensaio.

Exemplo 6.2. Avaliação do diâmetro do fios

Exemplo 6.2.1. Pela determinação do Título das fibras

O título é uma relação utilizada para expressar o diâmetro dos fios. Este é representado por um número que expressa a relação entre a massa do fio e seu comprimento.

Os corpos-de-prova foram acondicionados a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ e umidade relativa de 65 ± 4 por um período de 24 h. Posteriormente os corpos-de-prova foram pesados em uma balança analítica e medidos em régua de aço graduada. Os ensaios foram realizados utilizando as normas ISO 2060-1994, ISO 1139-1973 e ISO 139-1973. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 7.

$$T_{\text{tex}} = \frac{m}{L} \times 1000 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

m= massa individual da meada condicionada, em gramas;

L= comprimento individual da meada, em metros;

Os sistemas mais usuais para expressar o título são:

Tex – título de uso internacional e no Brasil por lei, expressa o número de gramas de 1000 m de fio (g/1000m), ou quilos por 1000 km de fio (kg/1000km). É empregado tanto para fios de fibras quanto para fios de filamentos.

denier (den) – expressa o número de gramas de 9000 metros de fio (g/9000 m). É empregada somente para designar o título de fio de filamentos químicos.

A **Tabela 3** mostra os resultados de títulos médios de urdume e de trama das fibras obtidas de celulose comercial, bagaço e mistura de ambas. Pode-se observar na **Tabela 3** que as fibras obtidas da celulose bagaço de cana sem hidrólise e branqueadas com H_2O_2 foram as apresentaram um valor de título 35,2% maior que as fibras obtidas de celulose comercial e 34,8 % maior que as

obtidas da celulose de bagaço de cana com hidrólise e branqueadas com H_2O_2 .

Tabela 3. A tabela mostra os resultados de títulos das fibras obtidas.

Amostras de fibras	Título médio Urdume	Título médio trama
	25,7 Tex	25,7 Tex
Celulose Comercial (A)	251,1 dTex	251,1 dTex
	231,4 denier	231,4 denier
Celulose bagaço sem hidrólise branqueada com H_2O_2 (B)	39,7 Tex	39,7 Tex
	396,5 dTex	396,5 dTex
	356,8 denier	356,8 denier
Celulose bagaço com hidrólise branqueada com H_2O_2 (C)	25,9 Tex	25,9 Tex
	258,5 dTex	258,5 dTex
	232,7 denier	232,7 denier
Celulose bagaço sem hidrólise branqueada com clorito de sódio (D)	33,9 Tex	33,9 Tex
	339,0 dTex	339,0 dTex
	305,1 denier	305,1 denier
Celulose mista (60% A + 40% B)	60,3 Tex	60,3 Tex
	602,7 dTex	602,7 dTex
	342,4 denier	342,4 denier
Celulose mista (50% A + 50% B)	33,6 Tex	33,6 Tex
	335,5 dTex	335,5 dTex
	302,0 denier	302,0 denier
Celulose mista (60% B + 40% A)	24,4 Tex	24,4 Tex
	244 dTex	244 dTex
	219,6 denier	219,6 denier

5 Exemplo 6.2.2. Pela medição do fio em 3 pontos distintos

Os corpos-de-prova foram condicionados a temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ e umidade relativa de 65 ± 4 por um período de 24 h e efetuaram-se três leituras em pontos distintos de cada corpo-de-prova. Para determinação do diâmetro das fibras foram utilizadas as normas ISO 5084 e ABNT NBR 13904, 2003 e um medidor de espessura referência: SIS nº. 84593 da marca Mitutoyo, certificado de calibração nº. 74687- 101 disponível no Laboratório de Têxteis e Confeções – CETIM, do Centro Tecnológico da Indústria da Moda do Instituto de Pesquisas tecnológicas- IPT.

A **Tabela 4** apresenta os resultados de determinação de diâmetro em três pontos distintos de cada fibra obtida de celulose comercial ou bagaço de cana.

Pode-se observar na **Tabela 4** pelos resultados de determinação do diâmetro, que as fibras que apresentaram maior valor de diâmetro foram às obtidas de celulose de bagaço de cana sem hidrólise e branqueadas com H_2O_2 ($165,6 \pm 23,1$) e celulose mista (60% A + 40% B) com ($170,8 \pm 12,2$). A variação no diâmetro das fibras pode ser devido à alteração da pressão no êmbolo da seringa durante o processo de extrusão das mesmas, que ainda é feito manualmente.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de determinação de diâmetro das fibras.

Amostra das fibras	Diâmetro (μm)
Celulose Comercial (A)	$104,6 \pm 18,4$
Celulose Bag SH/ H_2O_2 (B)	$165,6 \pm 23,1$
Celulose Bag CH/ H_2O_2 (C)	$119,7 \pm 19,3$
Celulose Bag SH/ clorito de sódio (D)	$131,1 \pm 16,1$
Celulose mista (60% A + 40% B)	$170,8 \pm 12,2$
Celulose mista (50% A + 50% B)	$143,5 \pm 15,9$
Celulose mista (60% B + 40% A)	$108,5 \pm 9,4$

10 Bag SH/ H_2O_2 Bagaço sem hidrólise e branqueada com peróxido de hidrogênio
Bag CH/ H_2O_2 Bagaço com hidrólise e branqueada com peróxido de hidrogênio

Exemplo 6.3. Ensaios de tração e alongamento

Os corpos-de-prova foram acondicionados à temperatura de $20^\circ C \pm 2$ e umidade relativa de 65 ± 4 por um período de 24 h. Os testes foram realizados de acordo com a norma ASTM D 3822-2001 em um equipamento Instron 5869, certificado de calibração: DNM-01, com célula de carga de 10 N, velocidade de separação da garra móvel de 100 mm/min e distância entre as garras de 200 mm. Efetuou-se a leitura a partir do rompimento dos corpos-de-prova.

20 A **Tabela 5** mostra os resultados de tração e alongamento à ruptura das fibras obtidas de celulose comercial, bagaço com e sem hidrólise e branqueadas com H_2O_2 e clorito de sódio.

Tabela 5. Resultados de tração e alongamento à ruptura das fibras obtidas celulose comercial e de bagaço com e sem hidrólise e branqueadas com H_2O_2 e clorito de sódio.

Amostras de fibras obtidas de diferentes celuloses	Carga máxima (N)	Alongamento a carga máxima	Carga de ruptura (N)	Alongamento carga de ruptura
Celulose Comercial (A)	1,06 ± 0,26	3,73 ± 2,45	1,06 ± 0,45	4,23 ± 2,17
Celulose Bag SH/H ₂ O ₂ (B)	1,72 ± 0,65	2,17 ± 1,17	1,69 ± 0,68	2,21 ± 1,14
Celulose Bag CH/H ₂ O ₂ (C)	1,37 ± 0,20	2,66 ± 0,53	1,37 ± 0,20	2,66 ± 0,53
Celulose Bag SH/clorito de sódio (D)	1,14 ± 0,14	2,40 ± 1,18	1,13 ± 0,15	2,40 ± 1,08
Celulose mista (60% A + 40% B)	0,28 ± 0,14	6,79 ± 2,30	0,28 ± 0,14	6,79 ± 2,30
Celulose mista (50% A + 50% B)	1,12 ± 0,14	4,23 ± 1,21	1,12 ± 0,14	4,23 ± 1,21
Celulose mista (60% B + 40% A)	0,93 ± 0,22	1,69 ± 0,91	0,93 ± 0,22	2,21 ± 1,65

Exemplo 6.4. Avaliação da Tenacidade dos fios

A tenacidade de fios e fibras é representada pelo quociente da carga de ruptura pelo título da fibra ou fio.

- 5 Pode-se observar na **Tabela 6** que os valores de tenacidade das fibras obtidas de celulose comercial e de bagaço com diferentes métodos de obtenção ficaram entre na faixa de 0,5 – 5,3 cN/tex. Na literatura, foram encontrados valores de tenacidade de fibras para Liocel - Tencel (R) – HT na faixa de 4,24 – 4,41 cN/tex. As fibras que apresentaram um valor de tenacidade
- 10 mais próximo da literatura foram as obtida de celulose de comercial e de bagaço de cana sem hidrólise branqueada com H₂O₂.

- As fibras de liocel são de origens celulósicas e possuem boas propriedades para serem aplicadas na área médica, são macias, absorventes e permite a produção de artigos confortáveis. Essas propriedades são essenciais
- 15 para aplicações no tratamento de pele. Uma alta tenacidade pode ser requerida como, por exemplo, em ligaduras elásticas de pulso, tornozelo, desenvolvimento de válvulas cardíacas e tecidos para sustentação de órgãos, além disso, esses materiais podem conter fármacos incorporados auxiliando no tratamento no local onde está sendo aplicado.

20

Tabela 6. Tenacidades de fibras acondicionadas (20°C/65% U.R.)

Amostras de fibras	Carga de ruptura (N)	Título (Tex)	Tenacidade (Cn/tex)
Celulose Comercial (A)	$1,1 \pm 0,45$	25,7	4,3
Celulose Bag SH/ H ₂ O ₂ (B)	$1,69 \pm 0,68$	39,7	4,3
Celulose Bag CH/ H ₂ O ₂ (C)	$1,37 \pm 0,20$	25,9	5,3
Celulose Bag SH/ clorito de sódio (D)	$1,13 \pm 0,15$	33,9	3,3
Celulose mista (60% A + 40% B)	$0,28 \pm 0,14$	60,3	0,5
Celulose mista (50% A + 50% B)	$1,12 \pm 0,14$	33,6	3,3
Celulose mista (60% B + 40% A)	$0,93 \pm 0,22$	24,4	3,8

Bag SH/ H₂O₂ Bagaço sem hidrólise branqueada com peróxido de hidrogênio

Bag CH/ H₂O₂ Bagaço com hidrólise branqueada com peróxido de hidrogênio

Tex (massa em gramas de 1.000 m de fio, filamento ou mecha)

N (unidade de força kg.m/s²)

5

Exemplo 7. Incorporação de proteína nas fibras

As adições da proteína BSA (Bovine Serum Albumin) nas fibras de celulose comercial e de bagaço de cana foram feitas de duas maneiras: primeiro pela incorporação direta da mesma na estrutura do gel (5mg/g) e também por adsorção (5mg/mL).

10

Pelo método de adsorção as fibras foram deixadas em contato com a solução da proteína durante 24 horas. Após este período as fibras foram lavadas com uma solução salina de tampão fosfato (PBS – phosphate buffer solution) pH 7,4±0,02 e utilizadas nos ensaios de liberação.

15

Exemplo 7.1. Ensaios de liberação da proteína BSA

Os experimentos foram realizados em triplicatas. As fibras foram imersas em 15 mL de uma solução tampão de PBS com 7,4±0,02. Os frascos com as amostras foram selados com parafilme e colocados em um banho com agitação (60 rpm) a 37°C. As amostras foram coletadas e foram determinadas às concentrações de proteína diariamente por um período de 10 dias.

20

Exemplo 7.2. Determinação de proteína

Primeiramente foi realizado estudo da incorporação da proteína BSA nas fibras obtidas de celulose comercial e celulose de bagaço de cana. Quando a proteína foi incorporada na estrutura do gel (**Figura 9**), pôde-se observar que para todas as amostras a liberação máxima foi próxima de 150 horas. Por outro

25

lado, quando a proteína foi adsorvida, o pico máximo foi com 25 horas e depois de 150 horas pôde-se verificar queda de 50% na liberação (**Figura 10**). Este fato deve-se provavelmente às fracas interações entre a proteína e a estrutura das fibras.

- 5 O perfil de liberação da proteína BSA adsorvida nas superfícies das fibras foi semelhante para todas as amostras analisadas (**Figura 10**).

Reivindicações

FIBRA OBTIDA À PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PRODUTO COMPREENDENDO TAL FIBRA

1. Fibra obtida a partir de resíduos agroindustriais caracterizada por ser oriunda de resíduos selecionados do grupo que compreende cana-de-açúcar, agave e mistura dos mesmos.
2. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo resíduo agroindustrial ser bagaço de cana-de-açúcar.
3. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por opcionalmente compreender uma substância ativa aderida à fibra.
4. Fibra, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pela substância ativa ser escolhida do grupo que compreende fármacos e/ou proteínas com ação anti-inflamatória, analgésica, bactericidas, antifúngicas, antivirais, antitumorais, bloqueadores da radiação UV, cicatrizantes, hidratantes, anti-odor e mistura dos mesmos.
5. Fibra, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela substância ativa ser escolhida do grupo que compreende albumina, lisozima, bromelina e mistura dos mesmos.
6. Fibra, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por apresentar diâmetro médio de 100 a 200 μm .
7. Fibra, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por apresentar diâmetro entre 108 e 170 μm .
8. Processo de produção de fibra obtida a partir de resíduos agroindustriais, caracterizado por compreender as etapas de:
 - a) obter a celulose a partir de resíduos agroindustriais selecionados do grupo que compreende cana-de-açúcar, agave e mistura dos mesmos;
 - b) realizar a fiação das fibras obtidas no item a); e

- c) opcionalmente adicionar pelo menos uma substância ativa à fibra do item b).
9. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo resíduo agroindustrial ser bagaço de cana-de-açúcar.
 10. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela etapa de obtenção de celulose compreender etapas de redução de polioses e da lignina.
 11. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela etapa de redução da lignina compreender uma etapa de hidrólise do bagaço, polpação e branqueamento.
 12. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo processo de branqueamento compreender pelo menos uma etapa selecionada dentre:
 - a) extração alcalina;
 - b) quelação; e/ou
 - c) tratamento com peróxido de hidrogênio.
 13. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo processo de fiação ser selecionado do grupo que compreende extrusão, fiação a anel, fiação a rotor, fiação open-end e mistura dos mesmos.
 14. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo processo de fiação ser a extrusão.
 15. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela substância ativa ser escolhida do grupo que compreende fármacos e/ou proteínas com ação anti-inflamatória, analgésica, bactericidas, antifúngicas, antivirais, antitumorais, bloqueadores da radiação UV, cicatrizantes, hidratantes, anti-odor e mistura dos mesmos.
 16. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pela substância ativa ser escolhida do grupo que compreende albumina, lisosima, bromelina e mistura dos mesmos.

17. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pela substância ativa estar presente em uma solução com concentração que varia de 1 mg/g a 20 mg/g.
18. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pela concentração ser aproximadamente 5 mg/g.
19. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela etapa opcional de adição de uma substância ativa à fibra ocorrer antes da etapa de fiação.
20. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pela etapa opcional de adição de uma substância ativa à fibra ocorrer após a fiação.
21. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pela adição da substância ativa à fibra compreender a etapa de submergir a fibra em uma solução da substância ativa.
22. Uso de fibras obtidas a partir de resíduos agroindústrias caracterizado por ser utilizado na confecção de tecidos e/ou malhas.

Figura 1



Figura 2

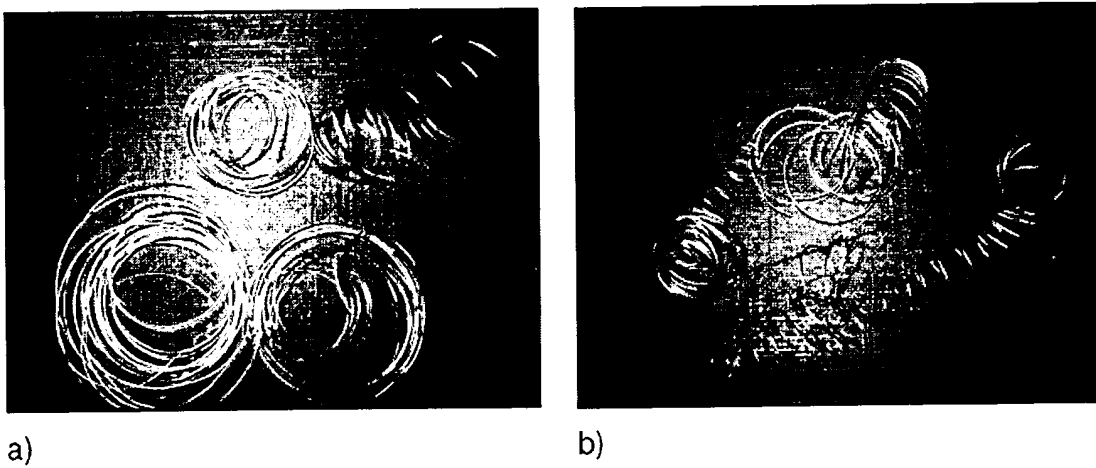


Figura 3

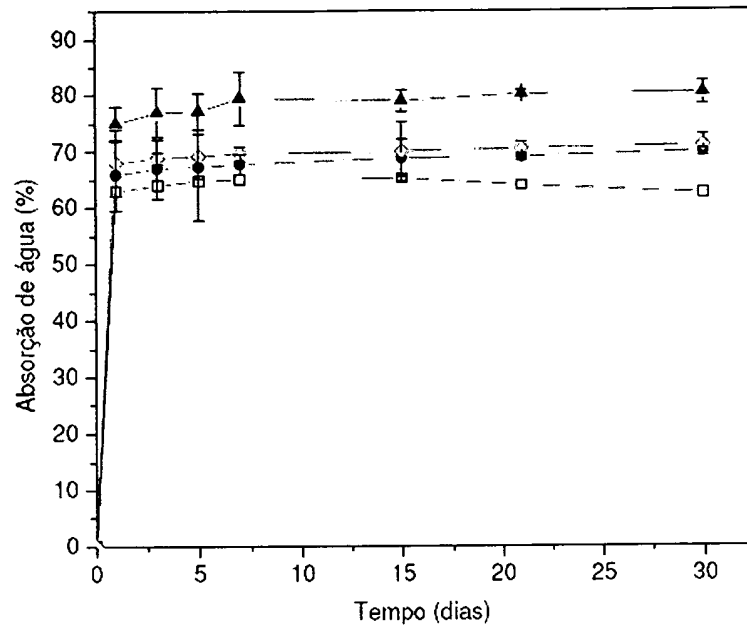


Figura 4

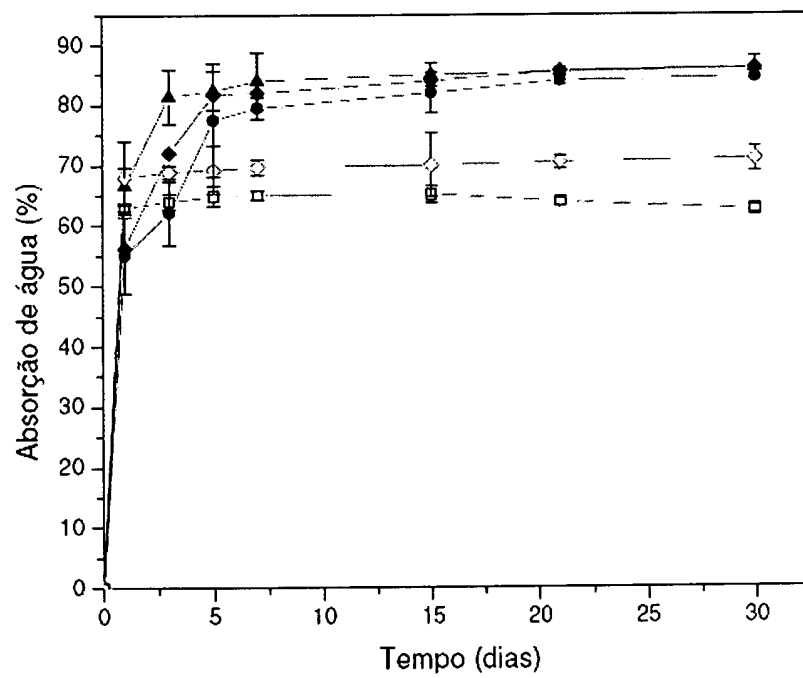


Figura 5

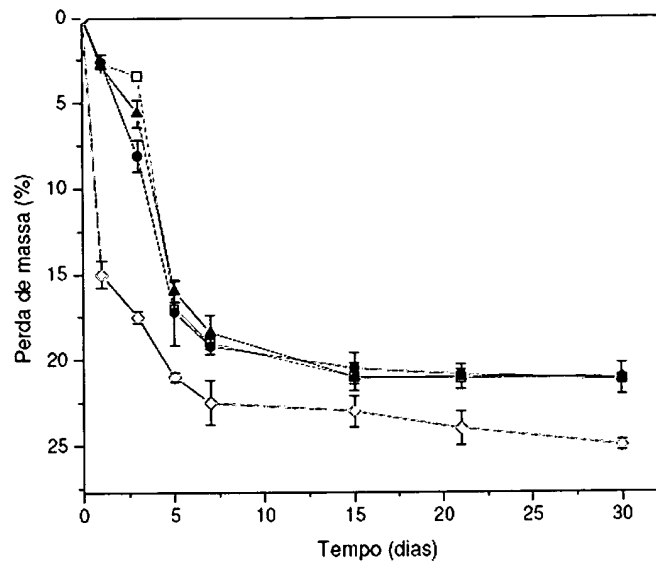


Figura 6

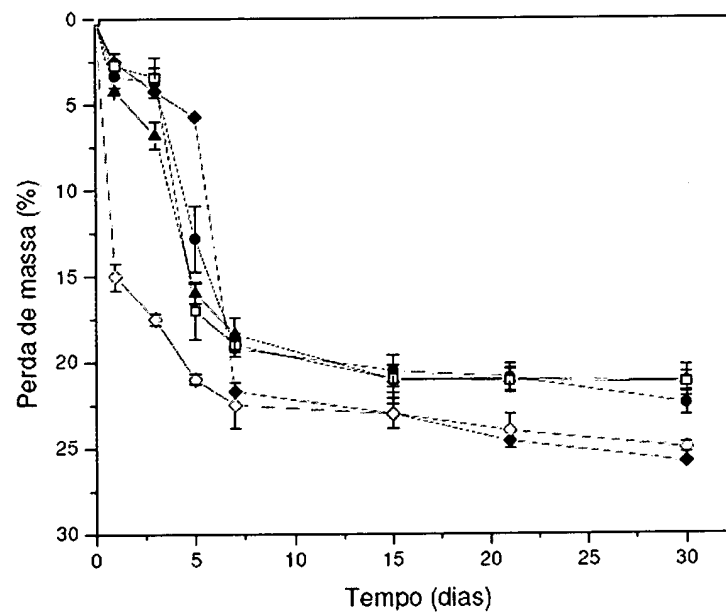


Figura 7

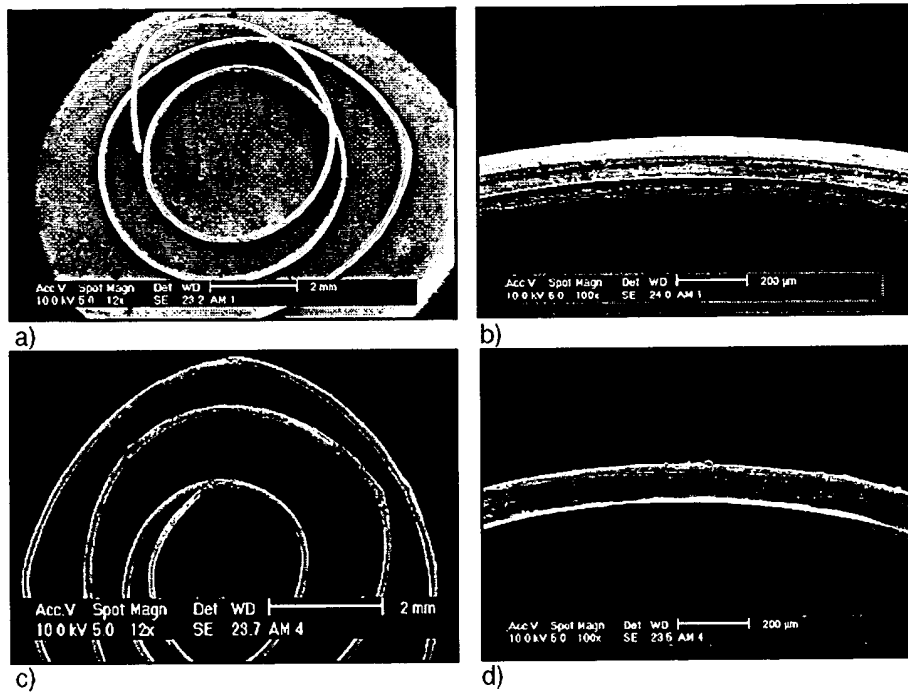


Figura 8

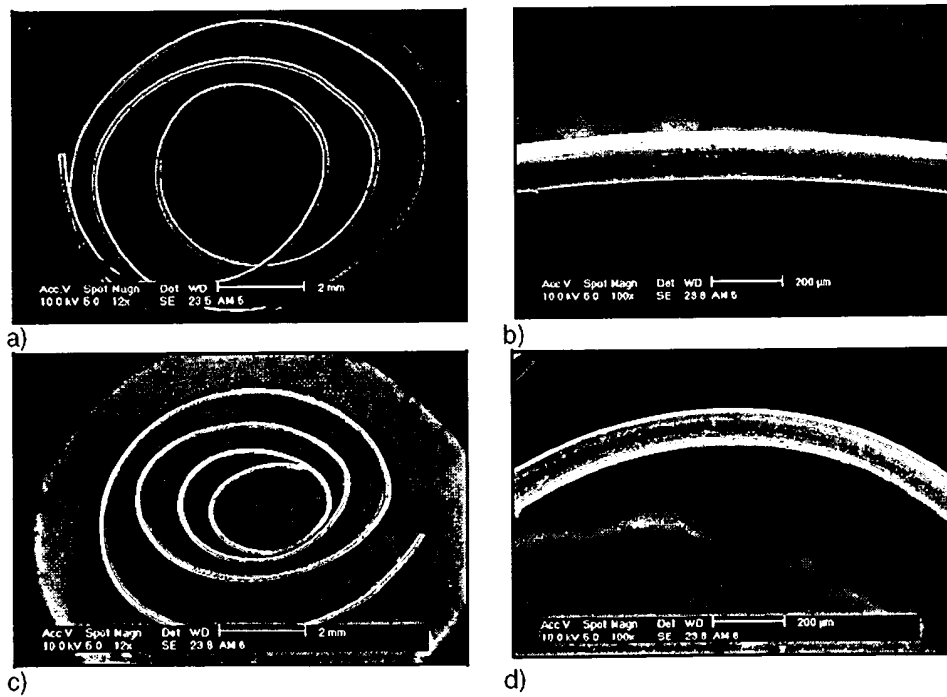


Figura 9

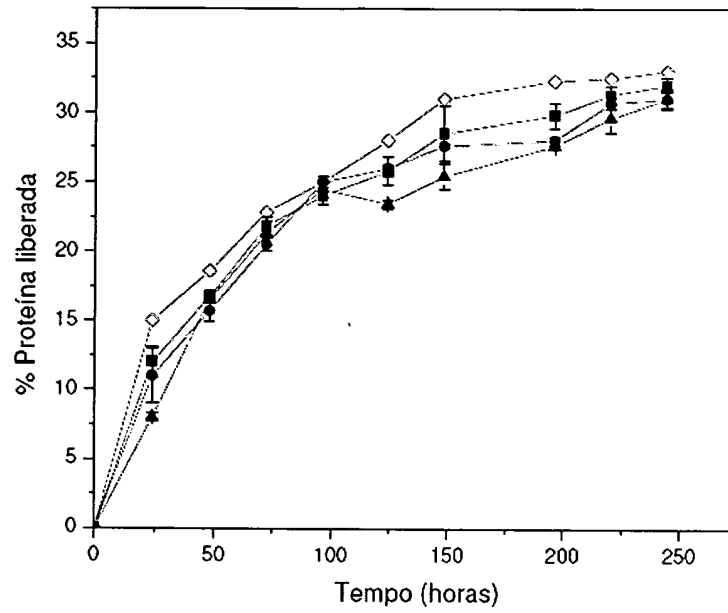
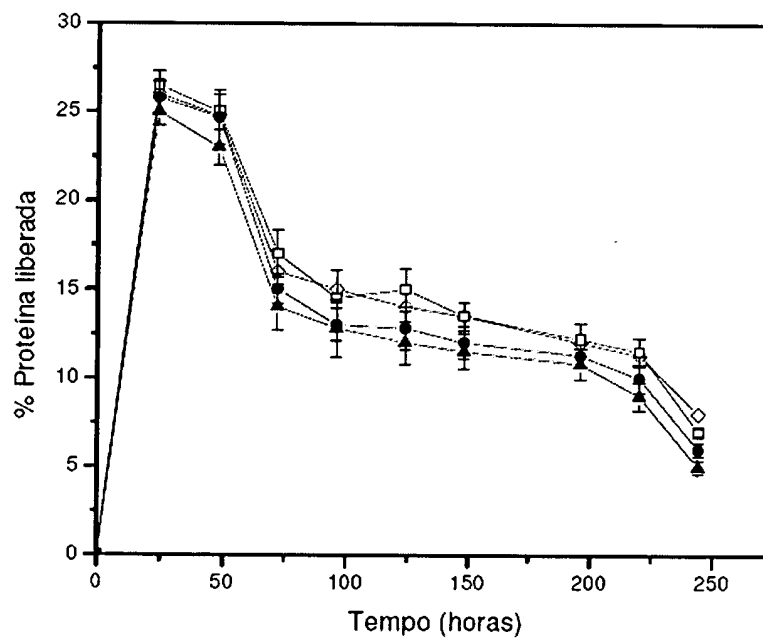


Figura 10



Resumo

FIBRA OBTIDA A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS, PROCESSO PARA SUA PREPARAÇÃO E PRODUTO COMPREENDENDO TAL FIBRA

5 A presente invenção é direcionada à obtenção de fibras a partir de resíduos agroindustrias, em especial de matéria-prima vegetal. Em especial, a presente invenção propõe a utilização do bagaço de cana-de-açúcar, assim como um processo para sua preparação.

10 Especificamente, as fibras obtidas na presente invenção podem ter aplicação têxtil e/ou conter substâncias ativas, tais como medicamentos, enzimas, proteínas ou revestimentos especiais com ação medicamentosa aderidos às fibras por adsorção, incorporação na estrutura do gel ou ligação covalente.