

# PRODUÇÃO DE NANOCELULOSE OBTIDA DE FIBRAS DE BAMBÚ MICRONIZADAS\*

Renardir Peixoto Maciel Júnior<sup>1</sup>

Roberto Abreu Alencar<sup>1</sup>

Dário Freire Arrais<sup>1</sup>

Santino Loruan Silvestre de Melo<sup>2</sup>

Antonio Eufrazio da Costa Junior<sup>3</sup>

Selma Elaine Mazzetto<sup>4</sup>

Enio Pontes de Deus<sup>5</sup>

## Resumo

A extração de nanocelulose de fibras vegetais é um exemplo da crescente busca por materiais mais sustentáveis com bom desempenho e qualidade. Neste trabalho, foi extraída nanocelulose de fibras de bambu que são ricas em celulose, hemicelulose e lignina. Após alguns testes, percebeu-se elevada abundância de celulose, além de sua respectiva orientação nas regiões dos entrenós do bambu. Portanto, o principal objetivo é extrair nanocelulose dessa região, desenvolvendo uma metodologia eficiente na sua produção, haja vista que a extração de nanocelulose é bastante investigada, e adaptações foram feitas a partir de investigações apresentadas na literatura. As nanopartículas foram obtidas por hidrólise ácida a 64% após a mercerização e o branqueamento com NaClO. Para obtenção de resultados, as caracterizações das amostras foram feitas com Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Infravermelho com Transformada de Fourier (IFTR) e tamanho de partícula por Potencial Zeta. Tendo como resultado, a observação de dois eventos na análise DTG: um em 54°C correspondente a perda de água e em 330°C correspondente a degradação da celulose. Os tamanhos das partículas em Potencial Zeta obtiveram picos em 257,1 nm (79,6%) e 67,9 nm (15,6%).

**Palavras-chave:** Nanocelulose; Obtenção; Fibras de bambu; Compósito.

## NANOCELULOSE PRODUCTION OBTAINED FROM MICRONIZED BAMBOO FIBERS

### Abstract

The extraction of plant fibers nanocelulose is an example of the growing search for more sustainable materials with good performance and quality. In this work, was extracted nanocelulose bamboo fibers that are rich in cellulose, hemicellulose and lignin. After some tests, detected high abundance of cellulose, and the accompanying guidance in the areas of bamboo internodes. Therefore, the aim objective is to extract nanocelulose this region, developing an effective methodology in its production, given that the nanocelulose extraction is fairly investigated, and adjustments were made from research presented in the literature. The nanoparticles were obtained by acid hydrolysis to 64% after mercerization and the bleaching with NaClO. To achieve results, the characterizations of the samples were made with Thermogravimetry (TG), Derivative Thermogravimetry (DTG), Infra-red Fourier Transform (IFTR) and particle size by Zeta Potential. As a result, the observation of two events in DTG analysis: one at 54°C corresponding to loss of water and 330°C corresponding to the degradation of cellulose. The sizes of the particles obtained Zeta Potential 257.1 nm peak (79.6%) and 67.9 nm (15.6%).

**Keywords:** Nanocelulose; Getting; Bamboo fibers; Composite.

<sup>1</sup> Engenharia Metalúrgica/graduando, bolsista de iniciação científica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará e Brasil.

<sup>2</sup> Físico/bacharelado, bacharel, bolsista de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

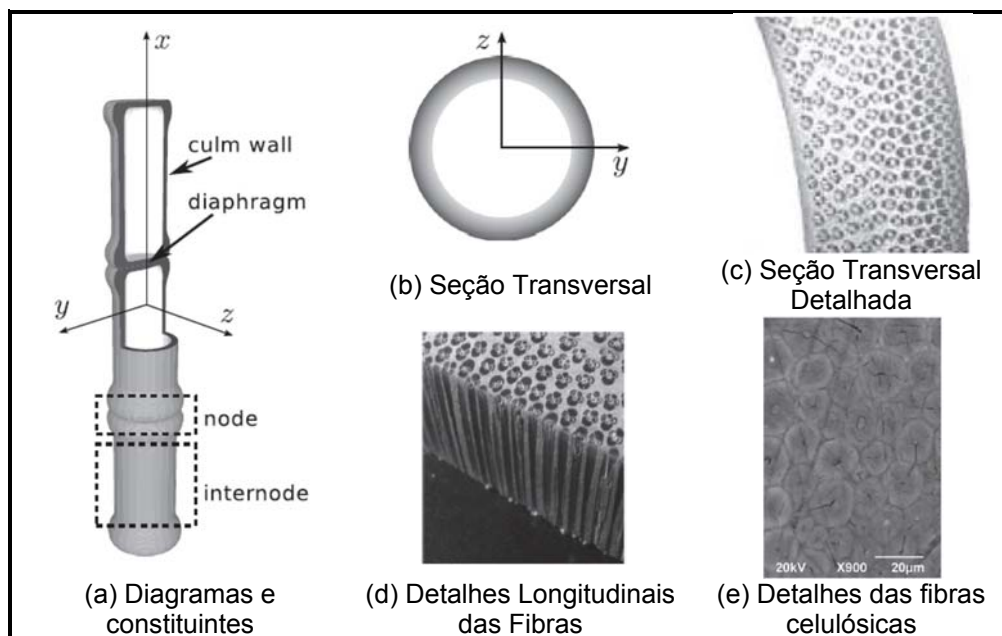
<sup>3</sup> Químico/bacharelado, bolsista de Doutorado, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

<sup>4</sup> Química/ bacharelado, PHD, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro Civil, Doutorado, Professor Adjunto /Orientador, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar de sua vasta aplicação na construção civil, o bambu ainda tem seu potencial pouco explorado. Algumas características desse material favorecem o seu grande desenvolvimento e aplicabilidade, como ser encontrado abundantemente em regiões tropicais e subtropicais, além de apresentar baixo custo e um rápido crescimento. Dessa forma, está em ressonância com os atuais esforços de desenvolvimento sustentável. No entanto, as fibras vegetais são muito difíceis de se misturar com alguns materiais devido às propriedades tanto da fibra quanto da matriz utilizada. Logo, a interatividade fibra-matriz e a estabilidade térmica são alguns dos problemas. A nanotecnologia, manipulação de materiais com pelo menos uma dimensão de 100 nm ou menor, e a nanociência, ciência que estuda propriedades nas mesmas condições, estão sendo aplicadas para solucionar esses problemas [1]. Muitas variedades de plantas existentes no Brasil já foram utilizadas em pesquisas de novos materiais, tais como o coco, sisal e bagaço de cana-de-açúcar.



**Figura 1:** Representação esquemática do Bambu e seus constituintes.

Paralelamente a isso, os nanocompósitos poliméricos com fase dispersa de celulose estão em linha de investigação crescente devido a sua fonte de matéria prima ser inesgotável e as boas propriedades mecânicas de diversas plantas lignocelulósicas, provocadas devido à orientação e cristalinidade da celulose nos feixes de fibras de diversas plantas. O interesse nas nanopartículas ganhou fundamental interesse devido às características únicas dessas partículas como seu baixo peso [2]. Obter nanopartículas de celulose, especificamente os nanowhiskers, com uma metodologia eficiente que possa ser seguida sem grandes dificuldades é essencial para o desenvolvimento dessa área a nível regional devido a produção de nanocelulose a nível comercial nacional ainda encontrar grandes barreiras de investigação e produção.

Nanowhiskers de celulose (CNW) podem ser preparados por hidrólise ácida em uma gama de materiais lignocelulósicos [3]. A hidrólise ácida com  $H_2SO_4$  a 64% é relatada e comprovada sua eficácia por diversos autores [4] como sendo o meio mais comum e simples de obtenção dos nanowhiskers devido a sua rápida

incorporação e destruição das cadeias de hemicelulose que destroem as microfibrilas, restando apenas os cristais de celulose ou nanowhiskers. Além disso, os tratamentos prévio de limpeza e branqueamento são de fundamental importância na retirada ou minimização da quantidade de lignina e outros constituintes indesejáveis que possam existir nas fibras para obtenção de nanowhiskers a partir de fontes vegetais [3].

Logo, é evidente que explicitar o método de obtenção de nanowhiskers para que estes possam posteriormente ser utilizados em diversas aplicações, avaliando o efeito dos tratamentos conforme o procedimento utilizado é de grande valia para a área de Ciências dos Materiais.

### **1.1 Aplicações da Nanocelulose**

Dependendo da matéria-prima e das condições de hidrólise, vários tamanhos podem ser obtidos para a nanocelulose, o que influencia diretamente na sua aplicação, geralmente associado a compósitos. Uma das principais aplicações é o preenchimento para reforço em materiais compósitos, visando compósitos mais leves, mais resistentes e biodegradáveis. Temos também outras aplicações, como síntese de materiais com nanoporos uniformes, papel condutor para fabricação de dispositivos eletrônicos (transistores, indutores e capacitores), papel inteligente (sensores, dispositivos de comunicação, campos eletromagnéticos) e filmes ópticos transparentes para embalagens translúcidas e para telas de aparelhos eletrônicos [5,6].

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

A metodologia seguiu vários passos, onde inicialmente realizou-se a colheita dos bambus de um bambuzal localizado no Campus do PICI da Universidade Federal do Ceará (UFC), separados quanto a coloração da casca. Nesse trabalho, foram usados bambus com casca quase amarelada, indicando a sua idade de aproximadamente 4 anos. Os colmos foram usinados em serra fita automática na Oficina do Departamento de Física da UFC para a respectiva separação dos nós e entrenós. Foram utilizadas as fibras dos entrenós, que são longas, com comprimentos acima de 20 cm, pois dessa região que conseguimos um grau elevado de celulose das fibras extraídas, visto que próximo a casca o grau de celulose é maior do que em regiões mais internas do colmo. Após a separação dos entrenós, os bambus foram descascados para que as ceras da casca possam ser retiradas, seguimos então para cortes finos em seções longitudinais do colmo para posterior retirada manual das fibras. Visto que em colmos secos a retirada das fibras manualmente é uma tarefa precisa. Essas fibras foram então micronizadas em uma trituradora a vácuo e as fibras foram separadas em peneira com mesh 60, onde as fibras utilizadas foram as que restaram na peneira e o pó descartado.

### **2.1 Mercerização**

Após a extração e obtenção das fibras micronizadas, estas passaram por um processo de mercerização, que é aplicada para a retirada de ceras, pectina e hemicelulose. As fibras foram submersas em Hidróxido de Sódio (NaOH) 2% durante 4 horas a 80°C em chapa aquecedora com agitação magnética, lavadas e acondicionadas em estufa para secagem. Esse procedimento foi repetido seis vezes

até que se percebeu a mudança da coloração da solução conforme a presença das fibras.



**Figura 2:** Fibras de bambu após a mercerização

## 2.2 Branqueamento das Fibras

Após a mercerização, as fibras foram secas para seguirem no processo de branqueamento, o qual foi realizado para que além de branquear as fibras, limpá-las mais ainda, visto que durante os processos de branqueamento, verificou-se a mudança de coloração da solução em que as fibras estavam submersas, coloração semelhante à vista nos processos de mercerização. As fibras, previamente acondicionadas em estufa para respectiva secagem, foram novamente submersas em uma solução aquosa de Hipoclorito de Sódio (NaClO) 2% durante 6 horas a 80 °C em chapa aquecedora com agitação magnética, lavadas e acondicionadas em estufa para secagem. Esse procedimento foi repetido três vezes até perceber elevado grau de alvura. As fibras retornaram desse processo em forma de poupa, que foram respectivamente acondicionadas em estufa à 60°C durante 24 horas para seguirem para o processo de obtenção da nanocelulose.

## 2.3 Hidrólise Ácida para Obtenção da Nanocelulose

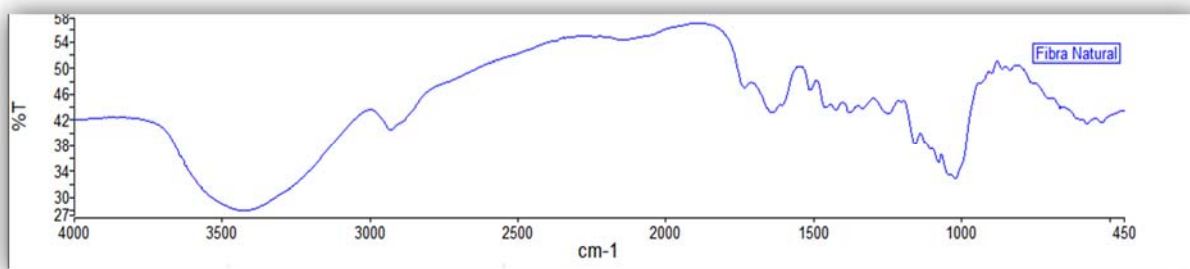
Após a obtenção da poupa de celulose seca, esta seguiu para a etapa de hidrólise ácida, que é feita em uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 64%, durante 15 minutos a 50 °C. A amostra foi acondicionada em balão volumétrico, aquecida em silicone a 55 °C com agitação magnética. Foram usados 12 ml de solução para cada grama de poupa de celulose seca. A amostra seguiu então para o processo de filtragem em bomba de vácuo com filtro de papel e esse procedimento foi repetido no mesmo filtro até percebermos que o sobrenadante (a nanocelulose) foi avolumado. A nanocelulose foi levada a sonicação por 40 min. para que as partículas imersas em água destilada pudessem ser dispersas. O material foi então levado para centrifugação durante 30 minutos a 4000 RPM até que o sobrenadante fosse acondicionado no fundo. O processo de lavagem com água foi repetido exaustivamente até o pH da solução se aproximar o mais possível do neutro.



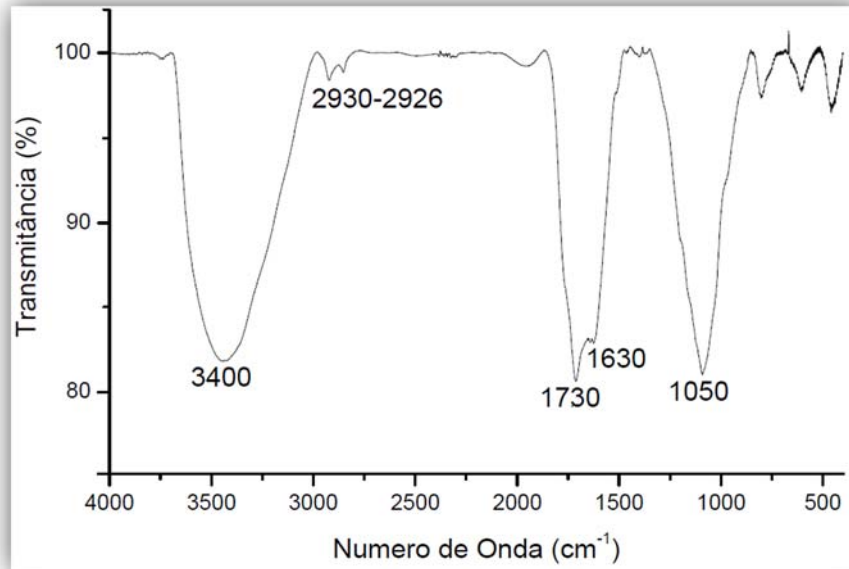
**Figura 3:** Nanocelulose sendo filtrada após a sonicação

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras foram caracterizadas quimicamente com a técnica de IFTR, termicamente com a análise TG e DTG e espectroscopicamente com o ensaio de Potencial Zeta, que analisa a distribuição de comprimento de partículas. Os infravermelhos foram obtidos em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Ezimer 200, na região de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras de nanowhiskers foram previamente secas, misturadas e analisadas em pastilhas de KBr. Uma diferença significativa entre os espectros das fibras é a presença de bandas com intensidade elevada em 1730  $\text{cm}^{-1}$  e 1050  $\text{cm}^{-1}$ , que caracteriza o aparecimento da banda C-O. As intensidades dos picos que caracterizam os estiramentos provenientes da celulose evidenciaram que os processos de limpeza e hidrólise da fibra foram eficientes. Percebe-se que a banda em 3400  $\text{cm}^{-1}$  apresentou uma maior intensidade para a nanocelulose em relação ao IFTR das fibras naturais, correspondente ao estiramento O – H presente na celulose. Segue abaixo as figuras do IFTR:

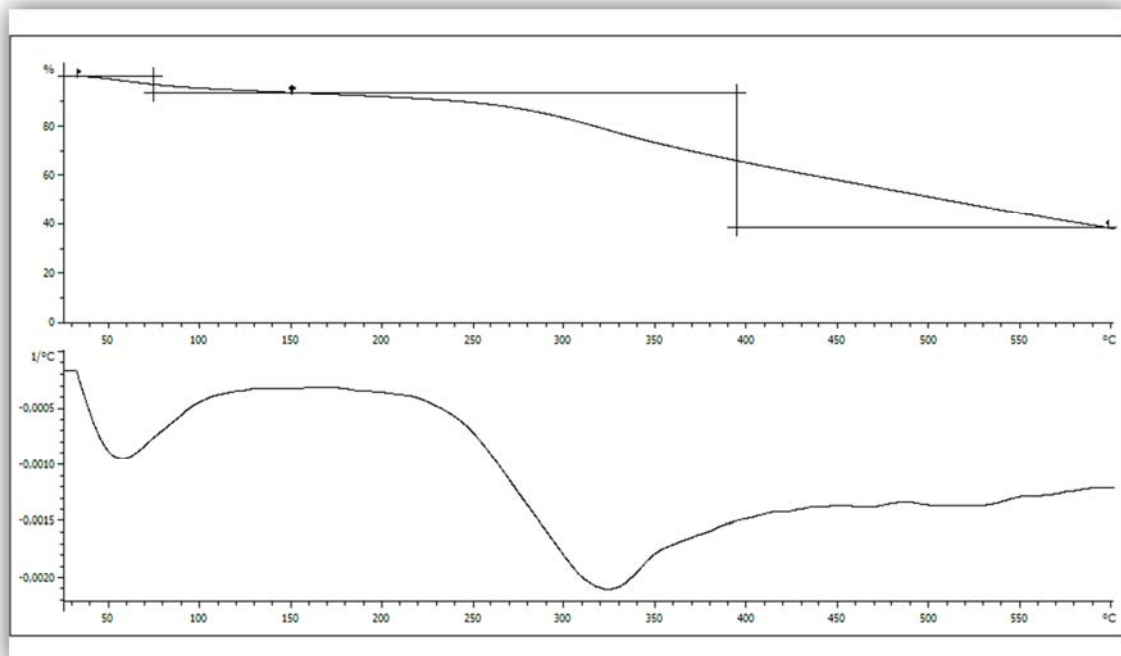


**Figura 4:** IFTR das fibras de Bambu



**Figura 5:** IFTR de nanowhiskers

A figura 6 apresenta o comportamento térmico da nanocelulose. No gráfico, percebemos a presença de dois eventos térmicos, um em 54°C que se atribui à perda de água e em 330°C que indica a degradação da celulose. Além disso, pode-se visualizar no gráfico abaixo a estabilidade térmica dos nanowhiskers, que em uma temperatura de 600°C ainda continuaram sua degradação e nessa temperatura haviam perdido 55% de massa.



**Figura 6:** TG e DTG do CNW

O gráfico de potencial zeta de partículas é utilizado na avaliação de forças eletrostáticas repulsivas, que avalia dentre outros parâmetros, a estabilidade da suspensão de partículas. Percebemos na figura 6 que 30 % das partículas obtiveram

comprimentos abaixo de 100 nm, que assimilamos ao diâmetro das partículas. O restante obteve comprimento maior que 100 nm até 800 nm, que se associa aos nanowhiskers de celulose. Devido ao comprimento dos diâmetros e comprimentos que ainda necessitam de uma análise de microscopia eletrônica de transmissão para conclusão final, foi possível perceber que as nanopartículas foram obtidas.

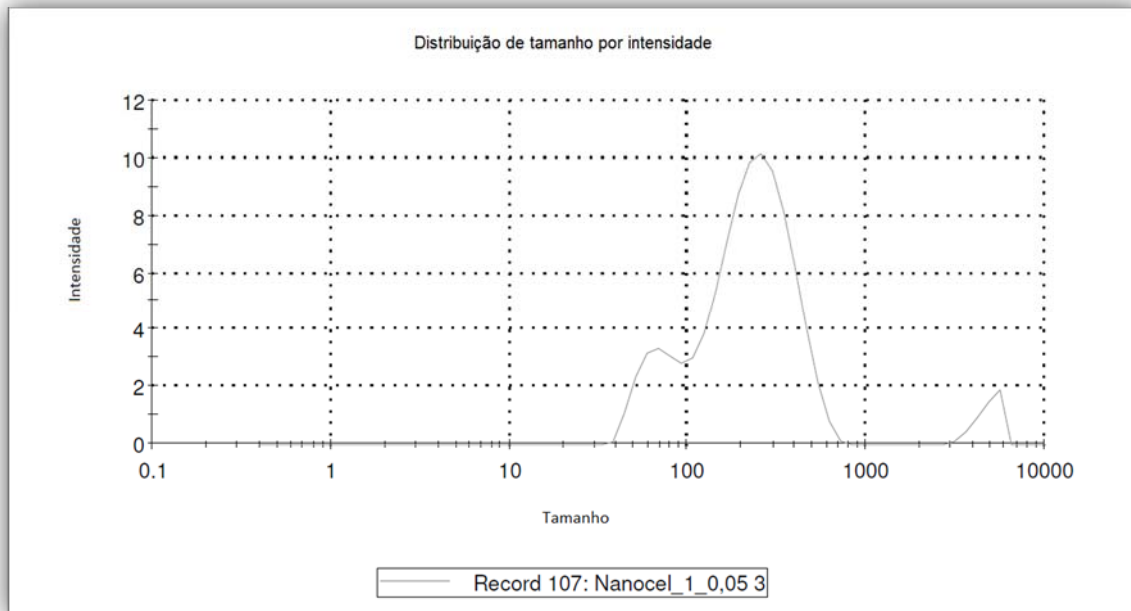


Figura 7: Potencial Zeta do CNW

## 4 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, conseguiu-se proceder com todas as etapas de limpeza e branqueamento, hidrólise e seus respectivos passos internos, como filtragem e decampagem das amostras até a extração da nanocelulose por hidrólise ácida, tendo como matéria prima as fibras do bambu. A obtenção dos nanowhiskers foi eficiente, visto que a caracterização realizada apresentou fortes indícios do aparecimento das nanopartículas por potencial zeta com os tamanhos de partículas correspondentes às medidas de nanowhiskers. O TG e DTG evidenciou a estabilidade térmica dessas nanopartículas. Já o IFTR, por exemplo, apresentou alguns picos da nanocelulose com maior intensidade do que os da fibra natural.

## Agradecimentos

Agradecemos à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e ao CNPq pela concessão de bolsa, ao Laboratório de Produtos e Tecnologia em processo (LPT) e ao Laboratório da Mecânica da Fadiga e Fratura (LAMEFF) pelo espaço e disponibilidade de materiais e equipamentos.

## REFERÊNCIAS

- 1 Kamel, S. Nanotechnology And Its Applications In Lignocellulosic Composites: A Mini Review. Express Polymer Letters, v.1, n.9, p. 546–575, 2007.

- 2 H. Liu, D. Liu, F. Yao, Q. Wu, Fabrication And Properties Of Transparent Polymethylmethacrylate/Cellulose Nanocrystals Composites Bioresource Technology, 101 (2010), pp. 5685–5692.
- 3 Mohamad; M.K. Haafiz, Azman Hassan, Zainoha Zakaria, I.M. Inuwa., Isolation And Characterization Of Cellulose Nanowhiskers From Oil Palm Biomass Microcrystalline Cellulose, Carbohydrate Polymers, Volume 103, 15 March 2014, Pages 119-125.
- 4 Silva; J.B.A., C. S. Miranda, N. M. José, F. P. Vargas, J. I Druzian. Preparação De Nanowhiskers De Celulose A Partir Do Resíduo Da Fibra De Piaçava Da Palmeira Attalea Funifera Martius, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.
- 5 Hubbe, M. A.; Rojas, O. J.; Lucia, L. A.; Sain, M. Cellulosic Nanocomposites: a review. BioResources, v. 3(3), p. 929-980, 2008.
- 6 Rosa; M.F., E.S. Medeiros, J.A. Malmonge, K.S. Gregorski, D.F. Wood, L.H.C. Mattoso, G. Glenn, W.J. Orts, S.H. Imam., Cellulose Nanowhiskers From Coconut Husk Fibers: Effect Ofpreparation Conditions On Their Thermal And Morphological Behavior, Carbohydrate Polymers, Volume 81, Issue 1, 23 May 2010, Pages 83-92.