

OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE POR HIDRÓLISE ÁCIDA PROVENIENTES DE FIBRAS LONGAS DE BAMBU*

Jônatas Targino Araújo¹

Santino Loruan Silvestre de Melo²

Laudenor Amorim³

Enio Pontes de Deus⁴

Resumo

As fibras de bambu são ricas em celulose, hemicelulose e lignina. Devido às suas ótimas propriedades mecânicas conforme solicitação percebeu a abundância de celulose e sua respectiva orientação nas regiões dos entrenós, indicando elevado teor de celulose. Nosso trabalho tem o objetivo de extrair nanocelulose dessa região do bambu, desenvolvendo uma metodologia eficiente na sua produção. As nanopartículas foram obtidas por hidrólise ácida a 64% após lavagem com NaOH e branqueamento com H₂O₂ e NaOH. As caracterizações das amostras foram feitas com TG, DTG, IFTR e tamanho de partícula por Potencial Zeta. Foram observados 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: Fibra de Bambu; Nanowhiskers; Celulose.

PRODUCCION OF CELLULOSE NANOPARTICLES BY ACID HIDROLYSIS FROM LONG BAMBOO FIBERS

Abstract

The bamboo fibers are rich in cellulose, hemicellulose and lignin. Owing to their great mechanical properties, as requested, it was noticed an abundance of cellulose and its respective orientation at regions of internodes, which indicate a high rate of cellulose content. Therefore, our work have a goal to extracting nanocellulose from that bamboo region, developing an efficient methodology in its production. The nanoparticles were obtained by acid hydrolysis at 64% after washing with NaOH and bleaching with H₂O₂ and NaOH. The characterizations of the samples were made with TG, DTG, IFTR and particle size by Zeta Potential. Two events were observed in DTG analysis: one at 54 °C, what corresponds water loss and on 330 ° C corresponding to cellulose degradation. Zeta Potential particle sizes obtained peaks at 257.1 nm (79.6%) and 67.9 nm (15.6%).

Keywords: Bamboo fiber; Nanowhiskers; Cellulose

¹ Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Graduando, LAMEFF/Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Ceará e Brasil.

² Física, Mestre, Professor, FAFIDAM, Universidade Estadual do Ceará, Limoeiro do Norte, Ceará e Brasil

³ Química, Graduado, Mestrando, LAMEFF/Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

⁴ Engenharia Civil, Doutor, Professor, LAMEFF/Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

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. Nanofibras de celulose apresentam um grande potencial de aplicações, pois apresentam razão de aspecto alta, elevada cristalinidade e propriedades mecânicas ⁽⁶⁾.

O interesse nas nanopartículas ganhou fundamental interesse devido às características únicas dessas partículas como seu baixo peso ⁽²⁾. Obter nanopartículas de celulose, no nosso caso nanowhiskers, com uma metodologia eficiente que possa ser seguida sem grandes dificuldades é essencial para o desenvolvimento dessa área a nível regional, já que a produção de nanocelulose á nível comercial nacional ainda encontra grandes barreiras de investigação e produção. As propriedades de cristalinidade e dimensões destes cristalitos dependem da origem da celulose assim como dos detalhes do método de preparação ⁽⁵⁾. Devido ao potencial nacional de produção de diversas fontes vegetais como bambu, coco, sisal, dentre outras fontes, a produção de derivados desses materiais é promissora ⁽¹⁾.

Nanowhiskers de celulose (CNW) podem ser preparados por hidrólise ácida em uma gama de materiais lignocelulósicos ⁽³⁾. A hidrólise ácida com H₂SO₄ a 64% é relatada e comprovada sua eficácia por diversos autores ⁽¹⁾ 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. O tratamento prévio de limpeza e branqueamento com NaOH e H₂O₂ também está incorporado na maioria dos trabalhos que obtém nanowhiskers a partir de fontes vegetais ⁽⁴⁾.

Este trabalho pretende explicitar o método de obtenção de nanowhiskers para que estes possam posteriormente ser modificados ou não e utilizados em diversas aplicações, avaliando o efeito dos tratamentos conforme o procedimento utilizado. Também se faz uma análise de rendimento de material conforme o que foi utilizado inicialmente e o que se obtém no final do processo. Os tratamentos anteriores à hidrólise ácida foram feitos de forma a diminuir a quantidade de lignina e outros constituintes indesejáveis que possam existir nas fibras. Para elucidar de forma eficiente os resultados, foram feitas diversas análises espectroscópicas e térmicas nos materiais utilizados e a respectiva nanocelulose. As caracterizações foram feitas por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Infravermelho com Transformada de Fourier (IFTR) e tamanho de partícula por Potencial Zeta.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção das fibras de bambu

Inicialmente os bambus foram colhidos, separados quanto a coloração da 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 Universidade Federal do Ceará para a respectiva separação dos nós e entrenós. As fibras dos entrenós, que são longas, com comprimentos acima de 20 cm são as que nos interessam, pois são dos entrenós que conseguimos um grau elevado de celulose das fibras extraídas, visto que próxima a casca o grau de celulose é maior, devido à quantidade de fibras, que em regiões mais internas do colmo. Após a separação os entrenós foram descascados para que as ceras da casca possam ser descartadas, 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 não é uma tarefa exaustiva, porém 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.

2.2 Mercerização

Após a extração e obtenção das fibras micronizadas, estas passaram por um processo de mercerização, que serve basicamente 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 magnético, lavadas e acondicionadas em estufa para secagem. Esse procedimento foi repetido durante 6 vezes até observar que a coloração da solução não mudava conforme a presença das fibras ⁽⁷⁾. Após essa etapa as fibras foram secas para seguirem no processo de branqueamento.

2.3 Branqueamento das fibras

O branqueamento foi feito para que as fibras além de serem branqueadas, pudessem ser ainda mais limpas, visto que durante os processos de branqueamento, verificou-se a mudança de coloração da solução em que as fibras estavam submersas, coloração semelhante às vistas nos processos de mercerização. As fibras, previamente acondicionadas em estufa para respectiva secagem, foram novamente submersas em uma solução aquosa de hidróxido de sódio 5% e peróxido de hidrogênio 16% durante 90 minutos a 80 °C em chapa aquecedora com agitação magnético, lavadas e acondicionadas em estufa para secagem. Repetimos 3 vezes esse procedimento até percebermos 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.

2.4 Hidrólise ácida para a 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_2SO_4) 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 banho de ultrassom 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 foi repetido exaustivamente até o ph da solução se aproximar mais do neutro.

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 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 cm^{-1} e 1050 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. Abaixo a figura 1 apresenta o IFTR dos nanowhiskers.

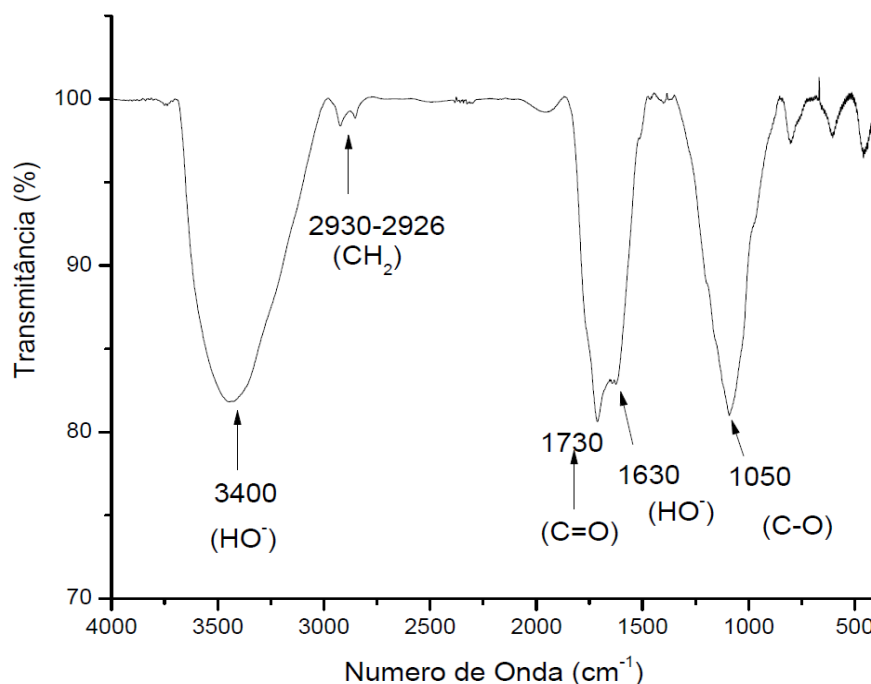


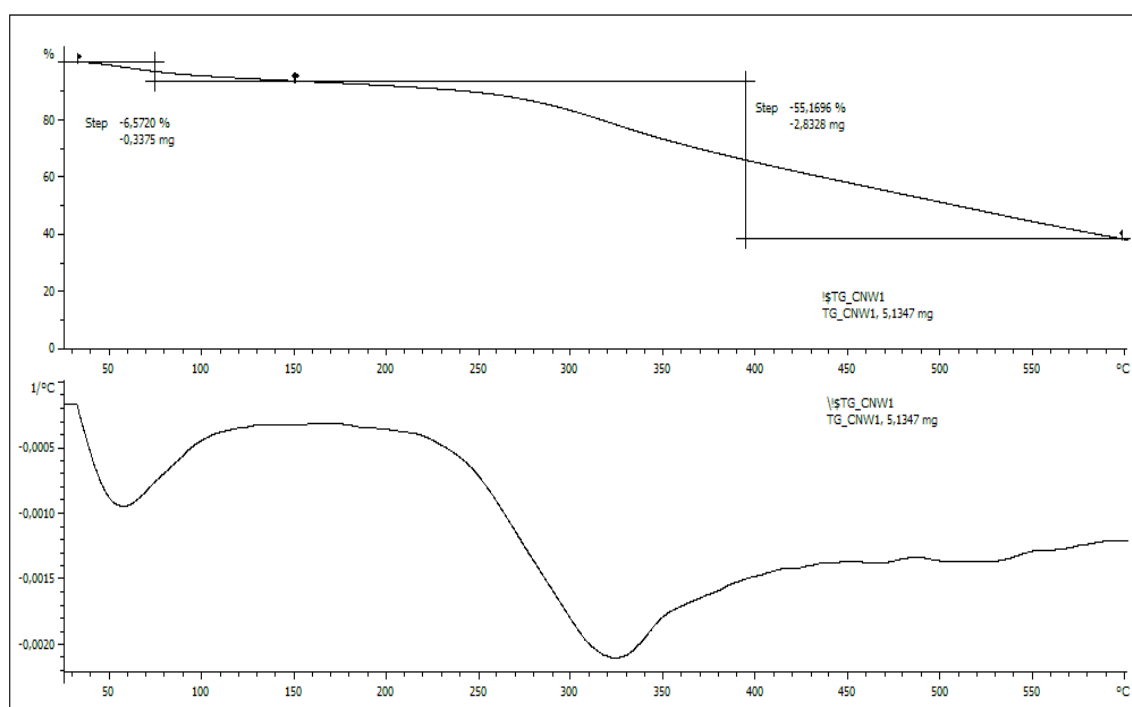
Figura 1. Gráfico do IFTR das fibras de Bambu e do CNW

Apresentamos a seguir uma tabela com alguns comprimentos de onda importantes para a compreensão da análise de infravermelho da amostra, que apresentam remoção de parte da lignina e hemicelulose, com diminuição das intensidades de determinadas bandas em comparação com imagens de infravermelho de fibras de bambu de trabalhos anteriores.

Tabela 1. Bandas de Absorção do IFTR e estiramento correspondente. Fonte: Autor.

| | |
|------|--|
| 3450 | Estiramento O – H |
| 2930 | Estiramento C – H |
| 1630 | Deformação O – H da Água |
| 890 | Estiramento Aromático, C – H Deformação |

A Figura 2 apresenta o comportamento térmico da nanocelulose. No gráfico, percebemos a presença de dois eventos térmicos, um em 54°C que atribuímos a perda de água e em 330°C que indica a degradação da celulose. Também é notória 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.



Lab: METTLER

STAR® SW 10.00

Figura 2. Gráficos do 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 imagem 4 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 associamos aos whiskers de celulose. Devido ao comprimento dos diâmetros e comprimentos que ainda necessitam de uma análise de microscopia eletrônica de

transmissão para conclusão final, pudemos perceber que as nanopartículas foram obtidas.

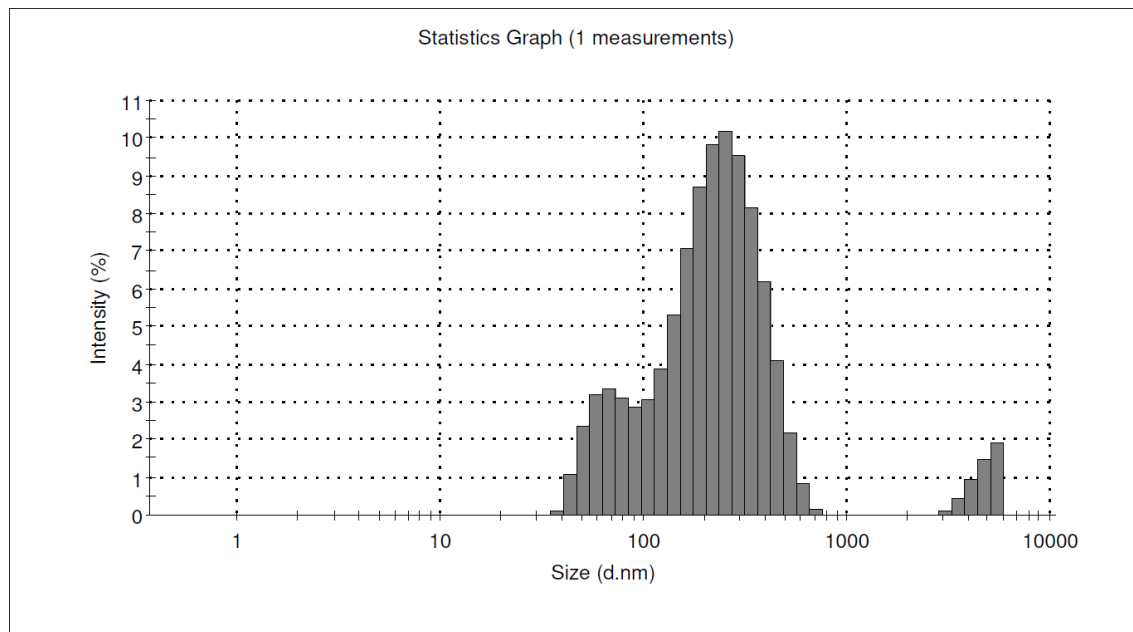


Figura 3. Potencial Zeta do CNW

4 CONCLUSÃO

Através dos feixes de fibras micronizadas, podemos proceder com todas as etapas de branqueamento, hidrólise e seus respectivos passos internos, como filtragem e decampagem das amostras. A obtenção dos nanowhiskers foi eficiente, visto que a caracterização apresentou fortes indícios do aparecimento das nanopartículas por potencial zeta, TG, DTG e IFTR, apresentando a estabilidade térmica dessas nanopartículas.

Agradecimentos

Aos professores Dr. Enio Pontes de Deus, Ms. Santino Loruan Silvestre de Melo e Laudenor Amorim Filho pela orientação, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo crescimento profissional, pelo apoio e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

Aos meus amigos de sala e do laboratório pelo companheirismo, paciência e auxílio em todos os momentos.

REFERÊNCIAS

1. JONOBI, M.; MATHEW, A. P.; OKSMAN, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, n. 40, p. 232– 238, 2012

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. LIMA, M.M.S.; WONG, J.T.; PAILLET, M.; BORSALI, R; PECORA, R., Translational and Rotational Dynamics of Rodlike Cellulose Whiskers, *Langmuir* v. 19, n. 24, 2003.
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. 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.
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 of preparation conditions on their thermal and morphological behavior, carbohydrate polymers, volume 81, issue 1, 23 May 2010, pages 83-92.
7. MELO, Santino Loruan Silvestre de. Investigação das propriedades mecânicas e adesão interfacial dos compósitos de polipropileno virgem e reciclado reforçados com fibras e microfibras de bambu. Fortaleza, 2016. 81 f. Dissertação (mestrado) ; Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza-CE, 2016. Disponível em: <<http://www.repositoriobib.ufc.br/000028/00002879.pdf>>. Acesso em: 19 de Junho de 2017.