

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## WHISKERS DE CELULOSE OBTIDO A PARTIR DE FIBRAS DE SISAL: ESTUDO DE VARIÁVEIS DE EXTRAÇÃO POR HIDRÓLISE ÁCIDA

Kelcilene B. R. Teodoro<sup>1,2\*</sup>, Eliangela de Moraes Teixeira<sup>1</sup>, Ana Carolina Corrêa<sup>1</sup>, Adriana de Campos<sup>1</sup>, José Manoel Marconcini<sup>1</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA- São Carlos – SP

<sup>2\*</sup> Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus de São Carlos – São Carlos – SP (\*) [rakelcilene@ig.com.br](mailto:rakelcilene@ig.com.br)

**Resumo:** A incorporação de nanoestruturas celulósicas em matrizes poliméricas vem sendo largamente estudada em função de sua biodegradabilidade e, expectativa de se obter materiais compósitos com propriedades mecânicas melhores que compósitos tradicionais. Neste trabalho, as fibras de sisal foram submetidas a uma metodologia de branqueamento rápida e livre de reagentes clorados, onde utilizou-se uma mistura de ácido acético e ácido nítrico. Em seguida procedeu-se a extração de nanofibras via hidrólise ácida. A influência da temperatura (60°C e 45°C) e do tempo de hidrólise (15, 30 e 75 min) na morfologia, características dimensionais, cristalinidade e estabilidade térmicas foram avaliadas por microscopia de transmissão (MET), difração de raios-x (DRX) e termogravimetria (TGA), respectivamente. A condição de hidrólise a 60°C e 15 minutos revelou ser a mais efetiva para a obtenção de whiskers de sisal, resultando em nanoestruturas mais cristalinas e mais estáveis termicamente.

**Palavras-chave:** Nanofibras celulósicas, Sisal, Whiskers de celulose, Branqueamento, nanocompósitos

### *Cellulose whiskers from sisal fibers: a study about the variable of extraction by acid hydrolysis*

**Abstract:** The incorporation of cellulosic nanostructures in polymeric matrices has been studied due to their properties of biodegradation, and expected higher mechanical performance than the traditional composites. In this work, cellulose nanofibers were obtained from sisal bleached with reagents without chlorine, where it was used an acid mixture, with acetic acid and nitric acid, and after the bleached fibers were submitted to acid hydrolysis. The influence of the temperature and time of hydrolysis on the morphology and dimensions, crystallinity and thermal stability were analyzed by scanning transmission electronic microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The hydrolysis condition of 60°C and 15 minutes showed to be the most effective condition to obtain whiskers from sisal fibers, resulting in nanostructures with higher crystallinity and thermal stability.

**Keywords:** Cellulosic nanofibers, Sisal, Cellulose whiskers, Bleaching, nanocomposites

### Introdução

Fibras vegetais são compostas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes estão dispostos nas fibras em pacotes de celulose, chamados agregados fibrilares, envoltos por uma fase amorfa de lignina e hemiceluloses. A quantidade de celulose nas fibras varia de acordo com a fonte, ou ainda, como no caso do sisal, com a idade da planta. Em geral, o sisal apresenta teores de celulose, hemicelulose e lignina de, respectivamente, 50-74%, 10-14%, 8-11% [1]. Atualmente, nanoestruturas de celulose têm sido empregadas como agente de reforço em matrizes poliméricas. Entre estas, os chamados “whiskers” constituem estruturas retilíneas e rígidas, obtidas após a hidrólise ácida e/ou enzimática da celulose, a qual promove a retirada da fase amorfa remanescente e gera-se uma suspensão coloidal aquosa na qual ficam contidas as nanoestruturas de

celulose. Os whiskers apresentam módulo elástico em torno de 150 GPa, superior ao das convencionais fibras de vidro (85 GPa) e aramidadas (65 GPa) [1]. Apresentam diâmetros de até 100 nm e comprimentos de até 1 µm, dependendo da celulose de origem [2].

Neste trabalho será explorada a possibilidade de as fibras de sisal, sob controladas condições de hidrólise ácida, gerarem whiskers de alta cristalinidade, pequenos diâmetros e grandes comprimentos. Visando-se obter celulose purificada, a maioria dos estudos aplica soluções acidificadas de clorito de sódio para remover os componentes não celulósicos da fibra, através de processos de branqueamento [1]. Como alternativa a esse procedimento, este trabalho buscou agentes alternativos aos tradicionais reagentes clorados, de forma que fossem menos agressivos ao meio ambiente e também à fibra, mas com eficiência superior ou equivalente. A partir da fibra branqueada foi realizado um estudo de variáveis de extração por hidrólise ácida (temperatura e tempo), investigando-se as características morfológicas e dimensionais, cristalinidade e estabilidade termooxidativa dos whiskers obtidos.

## **Experimental**

### *Branqueamento das fibras de sisal*

A metodologia de branqueamento foi adaptada de SUN e colaboradores [3]. As fibras de sisal em sua forma bruta (SB) foram adicionadas à uma solução de mistura ácida (ácido acético (80%, (m/m)) e ácido nítrico (65% (m/m))), sob constante agitação e temperatura (70°C) durante 30 minutos. A fibra foi filtrada à vácuo e o material sólido retido foi lavado com água destilada até que se atingisse a neutralidade. A fibra resultante foi nomeada de SMA e foi seca em estufa com circulação de ar a 50°C até massa constante. [4]

### *Preparação dos whiskers de sisal via hidrólise ácida*

A extração dos whiskers foi feita por hidrólise ácida da fibra SMA (5,0 g) empregando-se 100 mL de solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60% (g/g)) sob agitação vigorosa e constante. As condições de extração aplicadas às fibras foram: 60°C a 15 e 30 minutos (WS60/15 e WS60/30), e de 45°C a 30 e 75 minutos (WS45/30 e WS45/75). As suspensões resultantes foram submetidas à centrifugação, e dialisadas em água para a remoção do excesso de ácido. A suspensão foi ultrasonificada (BRANSON 450) por 5 minutos e armazenada sob refrigeração, ou seca em estufa com circulação de ar sob a temperatura de 35°C até massa constante.

### *Determinação das proporções de lignina, celulose e hemicelulose*

As fibras de sisal em seu estado bruto e branqueado (SB e SMA) foram analisadas quanto ao teor de lignina, celulose e hemicelulose. O conteúdo de lignina foi determinado de acordo com a norma TAPPI-T222 om-88, e o conteúdo de holocelulose (celulose + hemiceluloses) foi determinado segundo norma TAPPI-T19 m-54, e a  $\alpha$ -celulose foi removida da holocelulose por extração alcalina. A  $\alpha$ -celulose corresponde a uma das formas polimórficas da celulose a qual apresenta a célula unitária triclinica e que é insolúvel em solução de NaOH 17,5%. O teor de hemicelulose foi obtido por subtração entre os valores de holocelulose e  $\alpha$ - celulose.

#### *Análise morfológica dos whiskers por microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

A morfologia dos whiskers foi analisada em um equipamento Tecnai™ G2 F20. Preparou-se uma solução diluída dos whiskers e, uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos (“grides”) de cobre (400 mesh, Ted Pella - № 01822) e deixada secar a temperatura ambiente. As amostras foram coradas com solução 1,5% de acetato de uranila, por imersão dos grids por 2 min nesta solução de contraste. O diâmetro médio bem como o comprimento médio das nanofibras foram calculados com o auxílio do programa ImageJ e um mínimo de 50 medidas foram computadas.

#### *Análise das fibras e nanofibras quanto à cristalinidade através de difração de raios X (DRX)*

A cristalinidade das fibras e whiskers previamente secos em estufa de circulação de ar, foram analisados em um difratômetro Universal de raios-X, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de  $1,2^\circ \text{ min}^{-1}$  operando a uma potência de 40 KV e 20 mA e radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas de raios X foram obtidos a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos  $2\theta$  variando de 5 a  $40^\circ$ . O índice de cristalinidade ( $I_c$ ) das amostras foram calculados utilizando-se a Eq. 1:

$$I_c = 1 - (I_1 / I_2) \times 100 \quad (1)$$

onde  $I_1$  corresponde à altura referente à fase amorfa ( $2\theta \sim 18^\circ$ ) e  $I_2$  corresponde à altura referente à fase cristalina ( $2\theta \sim 22,6^\circ$ ) em relação à linha base.

#### *Estudo de análise térmica das fibras e whiskers através de termogravimetria (TG)*

A temperatura de degradação térmica das amostras foi avaliada empregando-se a técnica de termogravimetria utilizando-se um equipamento da TGA Q500 (TA Instruments) nas seguintes condições: atmosfera na balança: nitrogênio a  $40 \text{ mL. min}^{-1}$ ; atmosfera no forno: ar sintético; vazão  $60 \text{ mL min}^{-1}$ ; razão de aquecimento:  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; intervalo de temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  e porta amostra de platina.

## Resultados e Discussão

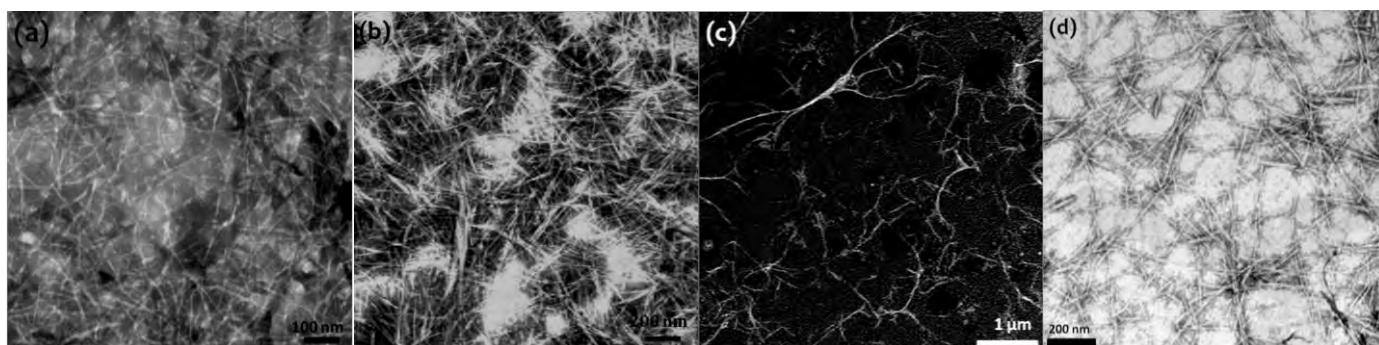
As análises dos componentes majoritários das fibras de sisal SB e SMA mostraram diminuição nas proporções de lignina e hemicelulose e hemiceluloses, e aumento da proporção de celulose, indicando maior pureza da fibra obtida a partir desta metodologia de branqueamento, principalmente devido à remoção de lignina.

**Tabela 1:** Conteúdo dos componentes majoritários da fibra de sisal bruta (SB) e branqueada (SMA)

Amostra	$\alpha$ -Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina Total (%)
SB	53,9 $\pm$ 8,7	25,1 $\pm$ 3,5	11,7 $\pm$ 3,4
SMA	80,1 $\pm$ 3,2	12,4 $\pm$ 1,8	1,6 $\pm$ 1,3

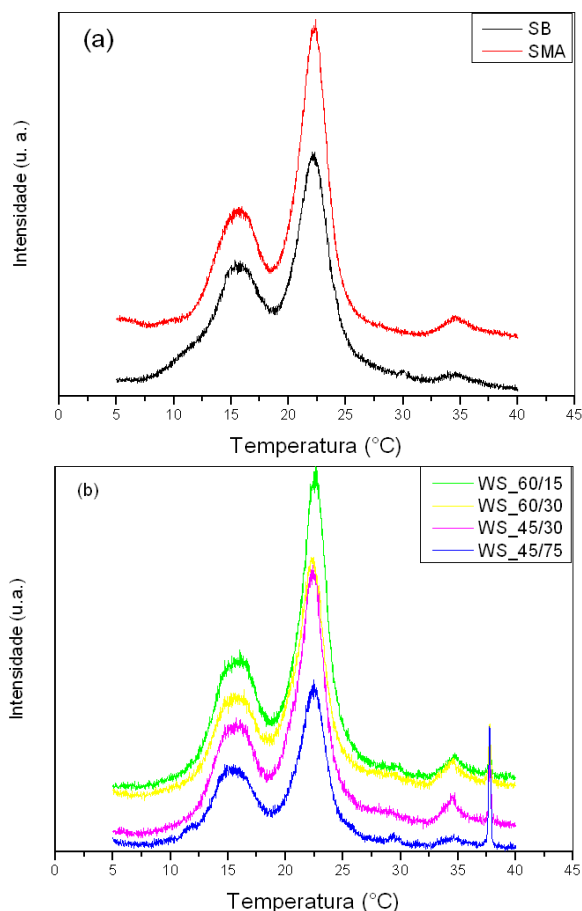
### Análise morfológica das nanofibras de sisal

As micrografias de MET dos whiskers obtidos são apresentadas na Fig. 1. Avaliando-a verifica-se que as amostras apresentaram a forma característica (acicular) dessas nanoestruturas, excetuando-se a amostra WS45/30, condição esta onde os whiskers são mais longos e curvados indicando que a hidrólise nessas condições não foi completa. Para ambas as amostras obtidas a 60°C o diâmetro e o comprimento médio foram de 4,0 $\pm$ 0,6 nm e 255 $\pm$ 56 nm respectivamente, enquanto que a 45°C, estes valores foram maiores e mais dispersos. Os whiskers apresentaram comprimentos que variaram de 270 até 830 nm para WS45/30, e de 150 a 450 nm para as amostras WS45/75; para estas mesmas amostras os diâmetros médios foram de 35  $\pm$  9,0 e 6,0  $\pm$  2,0, respectivamente.



**Figura 1** – Micrografias de MET dos whiskers de sisal (a) WS60/15 em escala de 100 nm; (b) WS60/30 em escala de 200 nm; (c) WS45/30 em escala de 1  $\mu$ m; (d) WS45/75 em escala de 200 nm.

Com relação à cristalinidade das amostras, os difratogramas de raios X (Fig.2) mostraram perfil de celulose tipo I (pico em  $2\theta = 22,6^\circ$ ) e através destes, obteve-se os índices de cristalinidade dispostos na Tabela 2, apresentada a seguir. Esses dados revelam a grande eficiência do branqueamento empregado, o qual possibilitou a remoção de hemiceluloses e lignina, uma vez que estes componentes encontram-se dispostos na superfície da fibra sob a forma de fase amorfa.



**Figura 2** – Difratogramas de raios X correspondentes a (a) Fibras de sisal e (b) Whiskers de sisal

Assim, os índices de cristalinidade da fibra SMA em relação à fibra bruta SB se relacionam à exposição da fase cristalina (celulose), bem como à pureza do material obtido. Observa-se que a 60°C e 15 minutos de hidrólise a cristalinidade dos whiskers foi similar à da fibra branqueadas. Isso indica que a hidrólise promoveu a separação das nanofibrilas sem a degradação das cadeias de celulose e que o processo de branqueamento foi efetivo para resultar em uma fibra de sisal com o máximo de sua cristalinidade.

Para tempos de extração maiores ou iguais a 30 minutos (independentemente da temperatura), as cadeias de celulose sofreram degradação, conforme mostram os valores de  $I_c$  já reportados na literatura (DONG et al. 1998; ROSA, et al., 2010), concluindo-se que as condições de preparação regem consideravelmente as propriedades das partículas de celulose. Complementando tal afirmação, espera-se que um prolongado ataque ácido possa “dissolver” não somente as moléculas amorfas, mas também

destruir zonas cristalinas (ROSA et al., 2010). Os resultados provenientes do estudo de cristalinidade podem ser relacionados aos resultados de análise térmica por termogravimetria, comparando-os com os valores de temperatura inicial de degradação (temperatura “onset”), apresentados na Tabela 1.

**Tabela 2:** Valores de índice de cristalinidade e temperatura “onset” das fibras e nanofibras de sisal

Amostra	SB	SMA	WS60/15	WS60/30	WS45/30	WS45/75
$I_c$ (%)	68	80	80	78	82	78
$T_{id}$ (°C)	269	305	236	192	259	252

A fibra branqueada apresentou superior temperatura “onset” em relação à fibra de sisal bruta, fato que, associado aos índices de cristalinidade, indicam a remoção dos componentes amorfos. Os whiskers apresentaram estabilidade térmica inferior, em relação à sua fibra de origem, fato relacionado à presença de cristais com grupos sulfatos em sua superfície, os quais catalisam a

degradação da celulose [5]. As amostras extraídas a 45°C foram mais estáveis termicamente que as amostras extraídas a 60°C, corroborando com os resultados anteriores de que a hidrólise não foi completa, indicando a menor presença de grupos sulfatos nas cadeias de celulose. Para os whiskers obtidos a 60°C, nota-se que o maior tempo de hidrólise resulta em maior incorporação de grupos sulfatos na celulose, entretanto, como revelaram as análises de DRX, às custas de uma degradação das cadeias celulósicas. A amostra WS60/15 mostrou elevada estabilidade térmica, aliada à preservação das estruturas cristalinas da celulose.

## Conclusões

Através deste estudo, pôde-se estabelecer uma condição de branqueamento efetiva às fibras de sisal e capaz de substituir as metodologias tradicionais de uso de reagentes clorados: o uso de mistura de ácido acético e nítrico. A influência da temperatura e tempo de extração pôde ser verificada tanto na morfologia como nas propriedades de estabilidade térmica dos whiskers resultantes. Em geral, as extrações efetuadas a 60°C resultaram em whiskers com maior homogeneidade dimensional com os valores de  $4,0\pm 0,6$  nm e  $255\pm 56$  nm, correspondentes ao diâmetro e comprimento, respectivamente. Na condição de temperatura de 45°C, estes valores foram maiores e mais dispersos. Para tempos de extração maiores ou iguais a 30 minutos (independentemente da temperatura), uma ligeira diminuição da cristalinidade foi observada indicando o início da degradação das cadeias de celulose. A estabilidade térmica dos whiskers sofre aumento à medida que se abrandam as condições de tempo de hidrólise e temperatura. Assim, pôde-se estabelecer a condição de extração de 60°C e 15 minutos como condição ideal para extração de whiskers de sisal a partir da fibra estudada. Para esta condição obteve-se whiskers retilíneos, com alta cristalinidade (80%) e boa estabilidade térmica (236 °C).

## Agradecimentos

EMBRAPA, FAPESP, FINEP e CNPq.

## Referências Bibliográficas

1. Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., Vázquez, A., *Cellulose* 2008, 15, 149.
2. Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., Sain, M., *BioResources* 2008, 3, 929.
3. Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., Sun, R.C., *Polym. Degrad. Stabil.* 2004, 84, 331.
4. Rosa, M. F., Medeiros, E.S., Malmonge, J. A., Gregorski, K. S., Wood, D. F., Mattoso, L. H. C., Glenn, G., Orts, W. J., Imam, S. H. – *Carbohydr. Polym.* 2010. 81, 88.
5. Roman, M. & Winter, W. T. – *Biomacromol.* 2004. 5, 1671