

# AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO DE FIBRAS DE MACAÚBA PARA OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE E NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Anderson F. Manoel<sup>1</sup>, Pedro I.C. Claro<sup>2</sup>, Fábio Galvani<sup>3</sup>, Luiz H.C. Mattoso<sup>4</sup>,  
José M. Marconcini<sup>4</sup> e Gerson L. Mantovani<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André, SP.

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP.

<sup>3</sup>Embrapa Pantanal – Corumbá, MS.

<sup>4</sup>Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP.

(e-mail: andersonfelixmanoel@gmail.com)

**Classificação:** Desenvolvimentos de nanocompósitos a partir de fontes renováveis.

## Resumo

A macaúba foi escolhida para a extração de nanocristais de celulose para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos devido ao interesse sócio-econômico desta espécie. Neste trabalho foi avaliada a eficiência do processo de branqueamento para o isolamento da celulose e assim permitir a extração de nanocristais das fibras de macaúba. As fibras foram submetidas à mercerização com NaOH e posteriormente a dois processos de branqueamento com peróxido alcalino. O potencial uso das fibras de macaúba para obtenção de nanocristais de celulose foi confirmado pela remoção dos constituintes não celulósicos, demonstrado pelos resultados obtidos com as técnicas de MEV e FTIR, e pelo aumento do índice de cristalinidade das fibras *in natura* de 53% para 73% das fibras submetidas aos processos de branqueamento, estudadas por difração de raios-X.

**Palavras-chave:** Macaúba; Nanocristais de celulose; Branqueamento; Nanocompósitos poliméricos.

## EVALUATION OF BLEACHING PROCESS OF MACAÚBA FIBERS FOR THE USE OF CELLULOSE NANOCRYSTALS IN POLYMERIC NANOCOMPOSITES.

### Abstract

Macaúba was the species chosen for the extraction of cellulose nanocrystals for the development of polymer nanocomposites due to the socio economic interest of this specie. In this work the efficiency of the bleaching process for the cellulose insulation was evaluated and thus to allow the extraction of nanocrystals of the macaúba fibers. The fibers were subjected to mercerization with NaOH and then to two bleaching processes with alkaline peroxide. The potential use of macaúba fibers to obtain cellulose nanocrystals was confirmed by the removal of the non-cellulosic constituents, demonstrated by the SEM and FTIR techniques, and by the increase of the crystallinity index of the raw fibers from 53% to 73% of the fibers submitted to bleaching processes, studied by X-ray diffraction.

**Keywords:** Macaúba; Cellulose nanocrystals, Bleaching; Polymer nanocomposites.

**Publicações relacionadas:** <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0881>

## 1 INTRODUÇÃO

Fibras lignocelulósicas naturais, como sisal, juta, bagaço de cana, curauá, dentre outras, têm sido bastante promissoras no uso como carga de reforço em compósitos e nanocompósitos poliméricos. As fibras lignocelulósicas exibem menor densidade e flexibilidade que fibras sintéticas (SENA NETO *et al.*, 2013). As vantagens da utilização das fibras naturais em detrimento às fibras sintéticas vão além da melhoria nas propriedades físicas e sua utilização gera um maior número de empregos em áreas rurais e de baixo desenvolvimento humano (SILVA *et al.*, 2009).

O processo de fracionamento das fibras lignocelulósicas é necessário para possibilitar a utilização dos componentes estruturais isolados das fibras vegetais em aplicações específicas. A obtenção da celulose, utilizada para extração dos nanocristais envolve uma série de processos que têm

como principal objetivo o isolamento das fibras de celulose, atuando no desmembramento do complexo lignina-celulose-poliose por técnicas de pré-tratamentos e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas (SILVA *et al.*, 2009).

Nanocristais de celulose podem ser obtidos a partir da hidrólise ácida utilizando soluções concentradas de ácidos inorgânicos e tratamentos químicos prévios como a mercerização e/ou branqueamento, os quais promovem a remoção dos demais constituintes das fibras lignocelulósicas proporcionando o isolamento das fibras de celulose (SILVA *et al.*, 2009).

A fibra utilizada neste trabalho foi a obtida da macaúba (*Acrocomia aculeata*). Comunidades rurais de Corumbá, MS, tem se beneficiado do aproveitamento da macaúba de forma extrativista para a produção de farinha obtida da polpa e como forragem, não sendo dado nenhum destino econômico e comercial aos demais produtos e coprodutos que podem ser gerados no beneficiamento da planta, como por exemplo, as fibras presentes na região do ráquis da planta. A região do ráquis foi escolhida para obtenção das fibras, uma vez que é uma parte não aproveitada do vegetal quando seus frutos são colhidos, proporcionando melhor aproveitamento da biomassa que é descartada durante esse processo.

Nesse sentido, este trabalho visa a avaliação do processo de branqueamento de fibras de macaúba para posterior obtenção de nanocristais de celulose, a serem empregadas no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos a partir blendas de amido termoplástico e poli( $\epsilon$ -caprolactona), visando aplicações agrícolas de materiais biodegradáveis os quais sejam possíveis o processamento por extrusão e injeção.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Fibras de ráquis de macaúba (*Acrocomia aculeata*) foram tratadas para remoção dos componentes não celulósicos das fibras. As fibras foram coletadas na Fazenda Nhumirim, Embrapa Pantanal – MS. Estas foram moídas em moinho de facas e peneiradas em uma peneira com granulometria de 2 mm para serem realizados os tratamentos. Nos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento foram utilizados NaOH (Synth) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Synth).

### 2.2 Métodos

Feixes de fibras de macaúba foram moídos em moinho de facas Solab com peneira de 30 mesh e foram acondicionados por 72 horas em estufas com circulação de ar, a 50 °C, antes de qualquer procedimento.

**2.2.1 Mercerização e branqueamento das fibras:** As fibras de macaúba foram mercerizadas com solução alcalina de NaOH 10% (m/v). Utilizou-se 300 mL de solução para 20,0 g de fibra, sob agitação de 3000 rpm, a 60 °C por 60 minutos. Após mercerização, foram realizados tratamentos de branqueamento nas fibras utilizando soluções de peróxido alcalino visando a retirada de componentes não celulósicos da fibra. Foi utilizada uma solução de NaOH 10% (m/v) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% (v/v) sob as mesmas condições de agitação, temperatura e tempo de reação da etapa de mercerização. No final do processo as amostras foram filtradas em filtro de pano, neutralizadas e secas em estufa de circulação de ar a 60 °C por 24 horas.

**2.2.2 Difração de raios-X:** Os difratogramas de raios X das fibras *in natura* e pré-tratadas foram obtidos em um difratômetro de raios X (Shimadzu, XRD-6000), operando com 30 kV/30 mA. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e com ângulos 2 $\theta$  entre 10 e 30° com taxa de 1°/min. O índice de cristalinidade (*I<sub>c</sub>*) foi calculado pela equação sugerida por Segal (SEGAL *et al.*, 1959). Para o cálculo do *I<sub>c</sub>*, utilizou-se a seguinte equação:

$$I_c (\%) = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{002}}\right) 100 \quad (1)$$

onde: *I<sub>am</sub>* é a intensidade da altura do pico da porção amorfa e *I<sub>002</sub>* é a intensidade da altura do pico da porção cristalina da celulose correspondente ao plano 002.

**2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura:** As micrografias de MEV da superfície externa das fibras *in natura* e pré-tratadas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL (JSM-6510 series), operando a 5 kV com as amostras recobertas com ouro.

**2.2.4 Espectroscopia de infravermelho:** Foram realizadas análises de FT-IR das fibras *in natura* e pré-tratadas em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Difração de raios-X

A partir dos difratogramas de raios-X foram obtidos os índices de cristalinidade ( $I_c$ ) das fibras *in natura* e tratadas de macaúba (Tabela 1).

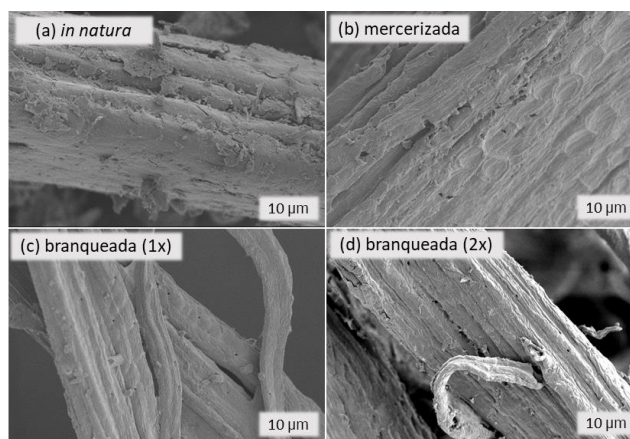
**Tabela 1.** Valores de índice de cristalinidade das fibras *in natura* e tratadas da macaúba.

Amostra	Índice de Cristalinidade (%)
macaúba <i>in natura</i>	53
macaúba mercerizada	62
macaúba branqueada 1x	71
macaúba branqueada 2x	73

Observa-se o aumento do índice de cristalinidade com os processos de mercerização e branqueamento devido à remoção dos constituintes amorfos, tais como, hemiceluloses e lignina. Foi observado também, que houve início de polimorfismo no primeiro branqueamento e intensificou-se no segundo, de celulose tipo I para celulose do tipo II. O primeiro e o segundo processo de branqueamento modificaram a estrutura cristalina da celulose, sendo que, a celulose do tipo II apresenta maior estabilidade térmica que a celulose do tipo I (PU *et al.*, 2007).

#### 3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias apresentadas na Figura 1 mostram as morfologias das fibras de macaúba *in natura*, mercerizadas, e branqueadas uma e duas vezes. Nas fibras *in natura* observam-se fibras unidas formando feixes e a presença de ácidos graxos e impurezas na superfície da fibra. Nas fibras mercerizadas verifica-se que as fibras estão mais expostas e que o tratamento eliminou ácidos graxos e impurezas da superfície das fibras. Já nas micrografias das fibras branqueadas é possível observar uma desconstrução dos feixes em que as fibras são separadas uma das outras. Sabe-se que essas fibras são unidas por lignina e portanto, o processo da desconstrução dos feixes indica a remoção da lignina. Nas fibras branqueadas 2x nota-se um maior grau de desmanche desses feixes, indicando que o segundo branqueamento foi necessário.



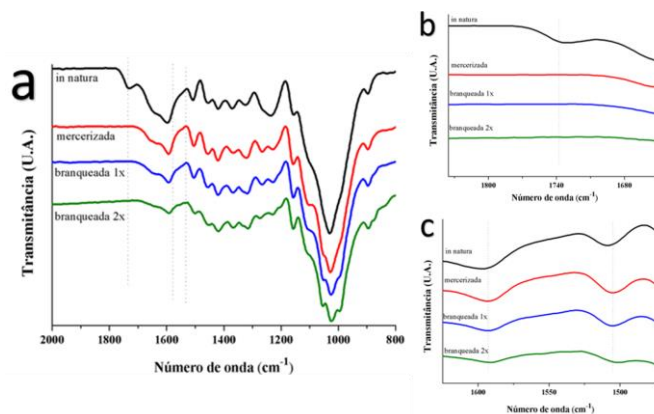
**Figura 1.** Micrografias obtidas por MEV das fibras de macaúba: (a) *in natura*; (b) mercerizada; (c) branqueadas (1x); (d) branqueadas (2x).

#### 3.3 Espectroscopia de infravermelho

Na Figura 2 são apresentados os espectros de FTIR das fibras de macaúba *in natura*, mercerizada e branqueadas uma e duas vezes. Somente o espectro da fibra *in natura* apresentou a banda em 1739  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação axial de C=O correspondente às ligações éster do grupo

carboxílico da lignina e também dos grupos éster urônico e acetil das hemiceluloses (BUFALINO *et al.*, 2015).

Na banda em  $1600\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma diminuição até o branqueamento (2x) indicando a remoção da lignina em cada um dos processos. Essa banda corresponde, as vibrações axiais do plano das ligações C=C do anel aromático correspondente à lignina. Porém, a banda ainda permanece no segundo branqueamento, indicando lignina residual. Essa lignina acaba sendo removida no processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico. A banda em torno de  $1505\text{ cm}^{-1}$  também corresponde ao anel aromático da lignina referente à deformação axial da ligação C=C (ROSA *et al.*, 2010).



**Figura 2.** Espectros obtidos por FTIR das fibras de macaúba.

## 4 CONCLUSÃO

As caracterizações por MEV, DRX e FTIR mostraram a efetividade nos pré-tratamentos de mercerização e branqueamento para a remoção dos extrativos, lignina e hemiceluloses das fibras de macaúba. O índice de cristalinidade da celulose acima de 50% para as fibras *in natura* chegando a 73% para as fibras que foram submetidas duas vezes ao processo de branqueamento mostra o potencial dessa fibra para a obtenção de nanocristais de celulose.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte fornecido pela CAPES, CNPq, FAPESP e aos programas de pós-graduação PPG-NMA/UFABC, PPG-CEM/UFSCar; à Embrapa Pantanal, Embrapa Instrumentação e Rede AgroNano. Este trabalho está dentro do escopo do acordo científico-tecnológico celebrado entre a Universidade Federal da ABC - UFABC e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), processo número 23006.001234/2014-23.

## REFERÊNCIAS

- BUFALINO, L. *et al.* How the chemical nature of Brazilian hardwoods affects nanofibrillation of cellulose fibers and film optical quality. *Cellulose*, v. 22, n. 6, p. 3657–3672, 2015.
- PU, Y. *et al.* Investigation into nanocellulosics versus acacia reinforced acrylic films. *Composites Part B: Engineering*, v. 38, n. 3, p. 360–366, 2007.
- ROSA, M. F. *et al.* Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.
- SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.
- SENA NETO, A. R. *et al.* Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, v. 43, n. 1, p. 529–537, 2013.
- SENA NETO, A. R. Estudo de Fibras de folhas de abacaxis (Gênero Ananas) e sua utilização em compósitos biodegradáveis com matriz de poli(ácido lático) (PLA) 146p. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- SILVA, R. *et al.* Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.