

## OS EXTRATIVOS INFLUEM NA OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE ACÁCIA NEGRA?

Ticiane Taflick\*<sup>1,2</sup>, Luana A. Schwendler<sup>1</sup>, Simone M. L. Rosa<sup>1</sup>, Noor Rehman<sup>1</sup>, Clara I. D. Bica<sup>1</sup>, Sônia M. B. Nachtigall<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Porto Alegre – RS – Brasil

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense – IFSul – Campus Sapucaia do Sul – RS - Brasil

**Resumo** – O isolamento de nanocristais de celulose a partir de diferentes materiais lignocelulósicos tem despertado atualmente grande interesse nas pesquisas acadêmicas e tecnológicas, considerando as excelentes propriedades mecânicas desses materiais, que podem ser utilizados como nanocargas em compósitos poliméricos e como filmes transparentes para diversas aplicações. Neste trabalho nanocristais de celulose foram isolados da casca de acácia esgotada (após o processo industrial de extração de taninos), com o objetivo de avaliar o efeito da etapa de extração com solventes sobre as características dos nanocristais. Também foi avaliado o efeito do tempo de hidrólise ácida da celulose de casca de acácia sobre a estabilidade térmica (TGA), morfologia (MET) e tamanho das nanopartículas (espalhamento de luz). Verificou-se que a etapa de extração com solventes é importante no isolamento da celulose, porém é irrelevante na obtenção dos nanocristais. Comparando 30 e 60 minutos de hidrólise ácida, verificou-se que o menor tempo foi o mais adequado para a obtenção das nanoestruturas.

**Palavras-chave:** Nanocristais de celulose, casca de acácia, análise térmica, espalhamento de luz, morfologia.

### Introdução

Nanocristais de celulose derivados de fibras vegetais têm atraído muito interesse como uma alternativa para reforço em materiais poliméricos. Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes orgânicos. As plantas lenhosas típicas são constituídas de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-28% de lignina, além de outras substâncias em menores teores [1].

A obtenção dos nanocristais de celulose a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos, entre eles a extração com solventes orgânicos de diferentes polaridades para remoção de extrativos, que são substâncias solúveis geralmente formadas a partir de graxas, ácidos graxos, alcoóis graxos, fenóis, terpenos, esteróides, resinas ácidas, ceras e alguns outros tipos de compostos orgânicos [2]. São solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros e estão presentes principalmente na casca [3]. Na polpação, etapa seguinte à extração, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinação destes, dependendo do grau de separação requeridos [4]. O processo mais difundido envolve o aquecimento da matéria-prima com soluções alcalinas. Em geral, após esta etapa, a polpa de celulose que contém as fibrilas celulósicas resultantes apresenta coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas [5]. Os processos convencionais de branqueamento de polpas celulósicas envolvem a utilização de reagentes químicos à base de cloro (cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio), geralmente em uma série de etapas, dependendo do grau de alvura desejado. Esses processos apresentam o grande inconveniente da formação de compostos organoclorados, especialmente dioxinas, de toxicidade elevada [6]. Em função disto, vários reagentes como oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio têm sido empregados em sequências de branqueamento TCF (Totally Chlorine Free), juntamente com tetracetil-etilenodiamina (TAED) como ativador da ação dos peróxidos.

Uma vez isolada a celulose de uma fibra vegetal, novos processos químicos e/ou físicos podem provocar modificações mais profundas na estrutura desse polímero natural. Por hidrólise ácida é possível a obtenção de nanocristais de celulose (*whiskers*), que são partículas alongadas que possuem a forma de bastão rígido e apresentam propriedades físicas interessantes devido a sua razão aspecto. Sob condições controladas de hidrólise ácida, a região amorfa é destruída, deixando os segmentos cristalinos intactos, uma vez que a cinética da hidrólise da região amorfa é mais rápida do que a da região cristalina, em virtude da maior permeabilidade da região amorfa. Dependendo da matéria-prima e das condições do tratamento (tempo e temperatura), vários tamanhos de nanocristais podem ser obtidos [6].

A casca esgotada (resíduo de processo) de *Acacia mearnsii* (acácia negra) foi a matéria-prima utilizada neste trabalho. É uma espécie de amplo aproveitamento industrial, pois fornece diversos produtos utilizados como matéria-prima nas indústrias. Da sua casca são retirados extratos vegetais, ricos em tanantes e fenóis, bem como floculantes, utilizados em processos de tratamento de água, filtragem de produtos farmacêuticos e químicos [7].

Este trabalho teve como objetivos a obtenção e caracterização de nanocristais de celulose oriundos da casca de acácia esgotada, comparando a morfologia e a estabilidade térmica dos nanocristais de celulose obtidos com e sem a etapa de extração e avaliar o melhor tempo de hidrólise.

### Parte Experimental

#### *Materiais*

A casca de acácia utilizada foi fornecida pela empresa SETA S.A., após o processo de extração de tanino. Os reagentes utilizados foram hexano (Fmaia, Brazil), etanol (Fmaia, Brazil), hidróxido de sódio (Labsynth, Brazil), peróxido de hidrogênio (CAQ Química, Brazil), ácido nítrico (Fmaia, Brazil), ácido sulfúrico (CAQ Química, Brazil), ácido acético (CAQ Química, Brazil) e tetraacetililenodiamina (TAED) (Acros Organics, New Jersey, USA).

#### *Isolamento da celulose*

O isolamento e caracterização da celulose da casca de acácia foi descrito anteriormente [8,9], com a diferença de que no presente trabalho, uma parte desta casca passou pelo processo de extração com extrator de Soxhlet e a respectiva celulose extraída foi denominada de CCS (celulose com Soxhlet). Os solventes utilizados para esta extração foram hexano/etanol/água durante 6 horas, nesta sequência, de acordo com o aumento de polaridade. Outra parte da casca não passou por este processo, sendo a celulose resultante denominada de CSS (celulose sem Soxhlet).

#### *Isolamento dos nanocristais de celulose*

Os nanocristais de celulose foram obtidos tanto da celulose que foi extraída utilizando a etapa de extração com Soxhlet (CCS) quanto da que não foi submetida a extração com Soxhlet (CSS) e denominados de nanocristais de celulose com Soxhlet (NCCS) e de nanocristais de celulose sem Soxhlet (NCSS). As celuloses foram misturadas com ácido sulfúrico 64% (m/m) na proporção de 1:8,75 (g/ml) na temperatura de 45°C, conforme descrito por Dong [10]. Os seguintes tempos de hidrólise foram avaliados: 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. A reação de hidrólise foi interrompida com a adição de água gelada. A suspensão aquosa de nanocristais foi submetida a ultrassom (Thornton, Model USC-1400), e a seguir dialisada (membrana Fisher, *cut-off* 10.000-14.000 Da), imersa em água deionizada, até pH neutro. As suspensões de nanocristais de celulose (NCCS e NCSS) foram armazenadas em *freezer*.

#### *Caracterização*

As técnicas utilizadas foram termogravimetria (TGA), espalhamento de luz e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises de TGA foram feitas em um Analisador Q50-TA Instruments, de 30 a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio. As análises de espalhamento de luz foram feitas em espectrômetro Brookhaven Instruments com laser He-Ne (Coherent) de comprimento de onda 632 nm, tendo-se utilizado um polarizador calibrado com tolueno, em geometria VV. As intensidades foram correlacionadas em um correlador modelo BI-9000AT e o programa REPES foi empregado para obtenção das distribuições de tempo de relaxação [11]. Análises de microscopia eletrônica de transmissão foram feitas em um microscópio JEOL JEM 1200FxiII e o contraste utilizado foi uma solução de 2% de acetato de uranila.

### Resultados e Discussão

A análise dos resíduos obtidos por TGA após aquecimento a 800 °C mostra uma redução progressiva da massa de resíduos com o tratamento, conforme mostrado na Tabela 1. Enquanto que a casca de acácia bruta apresenta um resíduo de 29,2% ao final da análise, a celulose que não passou pelo processo de extração com Soxhlet (CSS) apresenta um resíduo de 9,5% e a celulose que passou pelo processo de extração com Soxhlet (CCS) apresenta um resíduo de 0,5%, o que comprova que a etapa de extração é importante para a eliminação de extrativos.

**Tabela 1** – Massa de resíduo da celulose após aquecimento a 800 °C (TGA, sob nitrogênio)

Amostra	Resíduo (%)
Casca de Acácia bruta	29,2
Celulose sem extração Soxhlet (CSS)	9,5
Celulose com extração Soxhlet (CCS)	0,5

O pico máximo de degradação da celulose, tanto da CCS quanto da CSS foi em 335 °C, o que está de acordo com a literatura [9, 12].

As curvas de decomposição térmica dos nanocristais de celulose obtidos com e sem extração de solventes mostraram dois picos de máxima velocidade de decomposição, conforme mostrado na Tabela 2. Esse comportamento é o resultado das reações de sulfonação da celulose, que ocorrem durante a hidrólise com ácido sulfúrico. Nessa etapa é feita a remoção da fase amorfa da celulose. Segundo Teodoro e colaboradores [13], a substituição dos grupos hidroxila

por grupos sulfatos ácidos na etapa de hidrólise diminui a energia de ativação para a degradação da celulose, tornando a amostra menos resistente à pirólise. A presença desses grupos favorece reações de desidratação, catalisando a decomposição da celulose. Regiões mais sulfatadas da celulose degradam-se em temperaturas menores enquanto que as menos acessíveis à modificação tendem a ser mais estáveis termicamente.

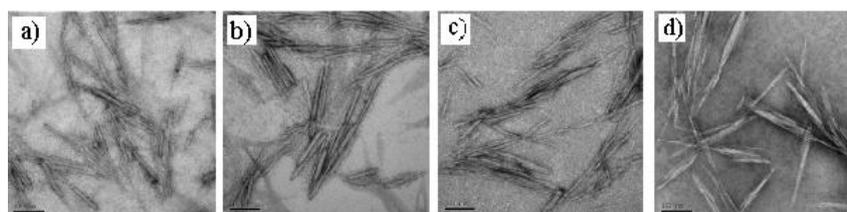
**Tabela 2** – Temperatura de degradação e massa de resíduo dos nanocristais de celulose (TGA, sob nitrogênio)

Amostra	Tempo de Hidrólise (minutos)	T <sub>máx1</sub> (°C)	T <sub>máx2</sub> (°C)	Resíduo a 800 °C (%)
NCCS	30	254	385	23,9
	60	256	385	27,6
NCSS	30	254	392	24,6
	60	250	390	25,4

Observou-se que a temperatura de decomposição dos grupos sulfatados (T<sub>máx1</sub>) foi semelhante em todas as amostras. Porém, os nanocristais de celulose obtidos sem extração por solventes apresentaram o pico de decomposição da celulose não sulfatada (T<sub>máx2</sub>) em temperatura um pouco superiores. Em geral, o aumento na temperatura de decomposição está relacionado com maior cristalinidade, o que ainda está sendo investigado neste trabalho.

Os resultados de TGA também mostraram que 30 minutos de hidrólise ácida resultam no menor teor de resíduos a 800 °C. Com o aumento do tempo de hidrólise, se espera que mais grupos sulfato sejam introduzidos no material. Esses grupos vão contribuir para a formação dos resíduos minerais no final da análise.

A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) permitiu a avaliação das dimensões das nanopartículas obtidas. A Fig. 1 apresenta as micrografias de transmissão dos nanocristais de celulose preparados nos tempos de hidrólise de 30 e 60 minutos.



**Figura 1** – Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocristais de celulose: a) NCCS - 30 minutos de hidrólise; b) NCCS - 60 minutos de hidrólise; c) NCSS - 30 minutos de hidrólise; d) NCSS - 60 minutos de hidrólise.

É possível observar que a maioria das estruturas obtidas mostra-se relativamente isolada, com contornos definidos, conforme o esperado. Não se observa diferença significativa na morfologia dos nanocristais obtidos com e sem a etapa de extração com solventes.

As dimensões médias dos nanocristais estão mostradas na Tabela 3. Dentro do erro estatístico, verificamos que não há diferença de comprimento e razão de aspecto considerando os nanocristais obtidos com 30 ou 60 minutos de hidrólise, nem com a etapa de extração de solventes ou sem a mesma.

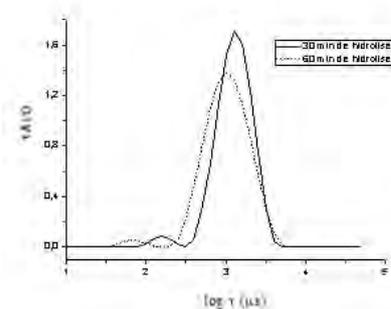
**Tabela 3** – Dimensões médias dos nanocristais de celulose

Amostra	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de Aspecto
NCCS 30 min	149 ± 45	8 ± 2	17
NCCS 60 min	124 ± 45	11 ± 4	11
NCSS 30 min	104 ± 71	9 ± 3	17
NCSS 60 min	168 ± 89	17 ± 7	14

A técnica de espalhamento de luz foi usada para confirmar a presença de nanocristais de celulose e avaliar o efeito do tempo de hidrólise. A Fig. 2 mostra as distribuições dos tempos de relaxação dos nanocristais de celulose da casca de acácia em suspensão aquosa obtidas com 30 e 60 minutos de hidrólise ácida. Pode-se verificar que essas distribuições consistem de dois picos de relaxação. O pico de maior intensidade corresponde à maior população de partículas, a qual possui tempos de relaxação mais altos, indicando valores mais altos de raio hidrodinâmico, uma vez que este é diretamente proporcional ao tempo de relaxação para um dado ângulo de espalhamento, levando em conta a equação de Stokes-Einstein e o fato de que o tempo de relaxação é inversamente proporcional ao coeficiente de difusão translacional [14, 15].

A distribuição correspondente a 30 minutos de hidrólise apresentou-se mais estreita, o que significa tamanhos de partículas mais homogêneos. Esta amostra apresentou, ainda, um tempo de relaxação médio maior, indicando maior

tamanho médio de partículas em relação à amostra hidrolisada durante 60 minutos. O outro pico, pouco intenso, deve estar relacionado a estruturas de menor tamanho e é observado em ambas as amostras. Esses pequenos picos podem estar relacionados a nanocristais de celulose que sofreram cisão durante a hidrólise ácida. Os resultados de espalhamento de luz indicam que 30 minutos de hidrólise é um tempo mais adequado para o isolamento dos nanocristais de celulose neste sistema, levando em conta que o pico principal da amostra de 30 minutos é mais estreito do que o pico principal da amostra de 60 minutos de hidrólise.



**Figura 2-** Distribuição dos tempos de relaxação para os NCCS em suspensão aquosa (ângulo de 90°)

### Conclusão

A celulose obtida da casca de acácia esgotada mostra maior teor de resíduos após degradação térmica quando isolada sem a etapa preliminar de remoção de extrativos com solventes. Entretanto, os nanocristais obtidos por hidrólise ácida dessa celulose apresentam estabilidade térmica, morfologia e razão de aspecto semelhantes entre si, independentemente da utilização da etapa de extração por solventes. Os nanocristais de celulose que sofreram hidrólise ácida por 30 minutos apresentaram menor teor de resíduos a 800 °C em comparação com aqueles hidrolisados durante 60 minutos. Além disso, mostraram uma distribuição de tamanhos mais estreita, conforme os resultados de espalhamento de luz. As medidas de razão de aspecto dos nanocristais não evidenciam diferenças significativas considerando os dois tempos de hidrólise e a realização da etapa de extração por solventes. Conclui-se, assim, que a etapa de extração com solventes é desnecessária no processo de obtenção dos nanocristais, e que 30 minutos de hidrólise ácida são suficientes para a obtenção dos nanocristais com boas características.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERGS, UFRGS e IFSul – Campus Sapucaia do Sul.

### Referências

1. T. Rogalinski; T. Ingram; G. Brunner *J. Supercritical Fluids* 2008, 47, 54.
2. R.M. Rowell; R. Pettersen; J.S. Han; J. S. Rowell; M.A. Tshabalala in *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, R.M. Rowell, Ed.; Taylor and Francis Group, 2005
3. S.A. L. Morais; E.A. Nascimento; C. Melo *Revista Árvore* 2005, 3, 29.
4. L. B. Brasileiro; J. L. Colodette; D. Piló-Veloso *Química Nova* 2001, 24, 819.
5. C. Baptista; D. Robert; A. P. Duarte *Bioresources Technology*. 2008, 99, 2349.
6. R. Silva; K.S. Haraguchi; E.C. Muniz; A.F. Rubira *Química Nova* 2009, 32(3), 661
7. L. S. Charão *Revista de Ciências Agro-Ambientais* 2005, 3, 92.
8. T. Taflick; C.I.D. Bica; S.M.B. Nachtigall; S.M.L. Rosa; C.L.F. Rodrigues em *Anais do 11° Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campos do Jordão, 2011.
9. S.M.L. Rosa; N. Rehman; M.I.G. de Miranda; S.M.B. Nachtigall; C.I.D. Bica *Carbohydrate Polymers* 2012, 87, 1131.
10. X.M. Dong; J.-F.O. Revol; D.G. Gray *Cellulose* 1998, 5, 19.
11. K. Schillen; W. Brown; R.M. Johnsen *Macromolecules* 1994, 27, 4825.
12. J.I. Morán; V.A. Alvarez; V.P. Cyras; A. Vázquez *Cellulose* 2008, 15, 149.
13. K.B.R. Teodoro; E.M. Teixeira; A.C. Corrêa; A. Campos; J.M. Marconcini; L.H.C. Mattoso *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2011, 21, 4.
14. R.M. de Martins; C.A. Silva; C.M. Becker; D. Samios; M. Christoff; C.I.D. Bica *Colloid Polymer Science* 2006, 284, 1353.
15. M.A. Villetti; C.I.D. Bica; I.T.S. Garcia; F.V. Pereira; F.I. Ziembowicz; C.L. Kloster; C. Giacomelli *The Journal of Physical Chemistry B* 2011, 115, 5868.