

# OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE CELULOSE A PARTIR DE FIBRAS DE SISAL PARA ATUAR COMO REFORÇO EM MATRIZES BIODEGRADÁVEIS

Francieli B. de Oliveira<sup>1</sup>, Eliangela de M. Teixeira<sup>1</sup>, Kelcilene B. R. Teodoro<sup>1,2</sup>, José M. Marconcini<sup>1</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio – LNNA, Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA - São Carlos – SP- [mattoso@cnpdia.embrapa.br](mailto:mattoso@cnpdia.embrapa.br)

<sup>2</sup>Departamento Química – DQ - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Campus de São Carlos, São Carlos-SP.

Nanofibras de celulose foram extraídas por hidrólise ácida a partir de fibras de sisal. Estas possuem boas vantagens pela disponibilidade e baixo custo. As nanofibras foram avaliadas quanto ao seu comportamento térmico por termogravimetria (TG), cristalinidade por difração de raios X e morfologia por microscopia de força atômica (MFA). As nanofibras mostraram alta cristalinidade e uma rede de hastes longas de celulose. As nanofibras, posteriormente, serão incorporadas a matrizes biodegradáveis para atuar como reforço.

**Palavras-chave:** *celulose, nanofibras, sisal*

## *Obtaining nanofibers from sisal to reinforce nanocomposites biodegradable matrix*

Cellulose nanofibers have been extracted by acid hydrolysis from sisal fibers. They are seen a good source material due to availability and low cost. The nanofibers was evaluated by thermal degradation behavior using thermogravimetry (TG), crystallinity by X-ray diffraction and morphological structure was investigated by atomic force microscopy (AFM) experiments. The resulting nanofibrils was shown high crystallinity and a network of rodlike cellulose elements. The nanofibers will be incorporated as reinforcement in a biodegradable matrix and evaluated.

**Keywords:** *cellulose, nanofibers, sisal*

## **Introdução**

As perspectivas de desenvolvimento sustentável tem sido cada vez mais aplicadas na preparação de novos materiais provenientes de fontes renováveis [NAKAGAITO et al., 2009]. Assim, observa-se o aumento significativo de pesquisas envolvendo a substituição de fibras sintéticas por fibras de origem vegetal, devido às suas propriedades específicas na preparação de compósitos poliméricos [PASQUINI et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2008]. Essas fibras podem constituir importantes recursos naturais utilizados na preparação de compósitos, especialmente para países em desenvolvimento e com vasta área agrícola [GAÑÁN et al., 2008], como o Brasil. A partir de fibras lignocelulósicas é possível obter nanofibras por meio de hidrólise ácida. O uso de nanopartículas assimétricas de origem vegetal para atuar como reforço em compósitos de matrizes biodegradáveis tem atraído grande interesse dos cientistas [BHATTACHARYA et al., 2008; SIQUEIRA et al., 2009].

A parede celular das fibras vegetais, como o sisal, é composta principalmente por celulose, lignina e hemicelulose [FENGEL; WEGENER, 1989]. Um dos principais componentes presentes nas fibras vegetais é a celulose. Trata-se de um polímero natural abundante com propriedades que

favorecem a obtenção de nanofibras para atuar como agente de reforço em compósitos [NAKAGAITO et al, 2009]. O uso de fibras de sisal para extração de nanofibras tem atraído o interesse dos pesquisadores [SUN et al. 2004] Contudo, no presente trabalho empregou-se diferentes condições para obter estas nanofibras. Este trabalho, desta forma, teve por objetivo extrair e caracterizar nanofibras de celulose a partir de fibras de sisal, visando, posteriormente, sua aplicação como agente de reforço em matrizes biodegradáveis.

## Experimental

As fibras de sisal foram previamente trituradas e submetidas a tratamentos para extrair, principalmente, a lignina (branqueamento) com (A) Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e (B) mistura dos ácidos acético ( $CH_3CO_2H$ ) e nítrico ( $HNO_3$ ).

(A) Foram pesados 5,0 g de fibras de sisal, adicionando-as a um béquer contendo uma mistura de 100,0 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH 4%) e 100,0 mL de solução de  $H_2O_2$  (40%), sendo mantidas sob agitação por 30 minutos a 25 °C.

(B) Foram pesados 5,0 g de fibras de sisal, adicionando-as a um béquer contendo uma mistura 95,0 mL de solução de ácido acético (80 %) e 10,0 mL de solução de ácido nítrico (70 %), sendo mantidas sob agitação por 30 minutos a 25 °C.

Em seguida, para ambos os branqueamentos, as fibras foram lavadas exaustivamente com água destilada, até atingir pH idêntico ao da água usada na lavagem, sendo em seguida secas em estufa de circulação de ar (50 °C), até massa constante.

Para extrair as nanofibras foram pesados 5,0 g de fibras de sisal, previamente branqueadas, adicionando-as a um béquer contendo 100,0 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  60%, m/m) sob agitação mecânica, com temperatura (45 °C) e tempo (45, 60 e 75 minutos) mantidos constantes. Em seguida, adicionou-se água deionizada gelada ao béquer, sob agitação mecânica por 20 minutos, à temperatura ambiente. Após extração, o produto obtido foi centrifugado e o sobrenadante, fortemente ácido, descartado. Posteriormente, adicionou-se água destilada ao precipitado e este foi submetido à diálise até pH 6 – 7.

As fibras de sisal original branqueadas foram caracterizadas quanto a estabilidade térmica (Termogravimetria - TG) e cristalinidade (difração de raios-X). As nanofibras foram caracterizadas quanto à morfologia (microscopia de força atômica - MFA), estabilidade térmica (TG) e cristalinidade (difração de raios-X).

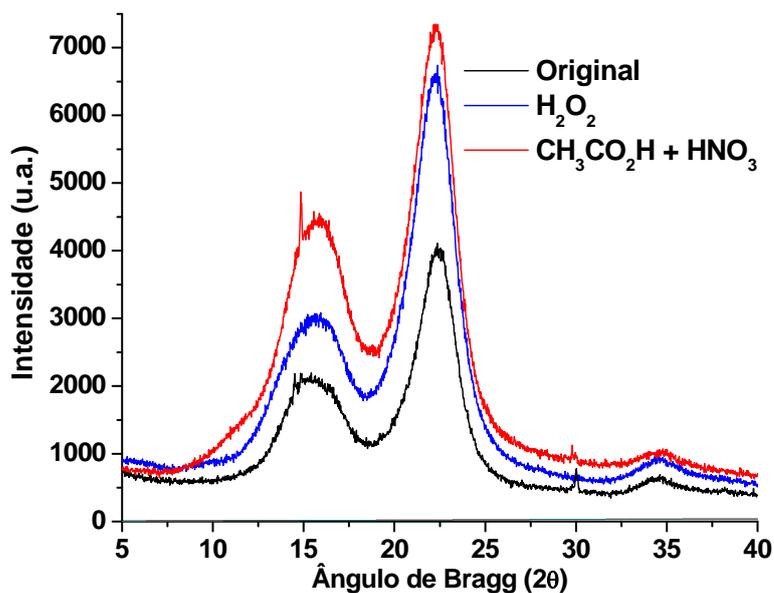
Os experimentos de microscopia de força atômica foram feitos em equipamento marca Dimension V VEECO no módulo tapping, com 1,0 Hz, usando agulha de Si. A suspensão foi diluída, em seguida, depositada sobre superfície de vidro.

As análises de termogravimetria foram feitas em aparelho TA Instruments Q500, nas seguintes condições: massa da amostra 6,5 – 8,5 mg; faixa de temperatura 25 – 700 °C; atmosfera de nitrogênio; razão de aquecimento 10 °Cmin<sup>-1</sup>; vazão de gás: 60 mLmin<sup>-1</sup>.

As análises de difração de raios X foram feitas em difratômetro RIGAKU com tubo de cobre selado, radiação ( $\alpha$ ) e comprimento de onda 1,542 ( $\alpha$ )Å. As medidas foram realizadas à velocidade de 2° min<sup>-1</sup>, no intervalo angular de 5 – 40° (ângulo de Bragg 2 $\theta$ ), potência de 40 mA e 40 kV. O índice de cristalinidade, a partir da técnica de difração de raios X, foi determinado através da relação entre os picos de intensidade máxima ( $I_{m\acute{a}x}$ ) e mínima ( $I_{m\acute{i}n}$ ), de acordo com a equação [SEGAL et al., 1959]:  $I_{cr} = (I_{m\acute{a}x} - I_{m\acute{i}n}) / I_{m\acute{a}x} \times 100$ , leia-se:  $I_{cr}$ : índice de cristalinidade;  $I_{m\acute{a}x}$ : intensidade máxima, atribuída à região cristalina ( $I_{22^\circ}$ );  $I_{m\acute{i}n}$ : intensidade mínima atribuída à região não cristalina ( $I_{18^\circ}$ ).

## Resultados e discussões

Na figura 1 são mostrados os difratogramas das fibras de sisal original e branqueadas. O perfil destes difratogramas mostram um típico comportamento de celulose do tipo I.



**Figura 1.** Difratogramas das fibras de sisal original e branqueadas (com solução de peróxido de hidrogênio em meio alcalino e mistura dos ácidos acético e nítrico).

A cristalinidade das fibras é considerada como um reflexo da proporção entre regiões com cadeias de celulose ordenadas e não ordenadas (região cristalina e amorfa, respectivamente). Tal propriedade pode variar de acordo com a origem e a extensão de tratamentos químicos e físicos realizados na fibra vegetal. Para cada branqueamento, caracterizaram-se as fibras quanto à sua estrutura cristalina, para avaliar as possíveis variações nesta propriedade

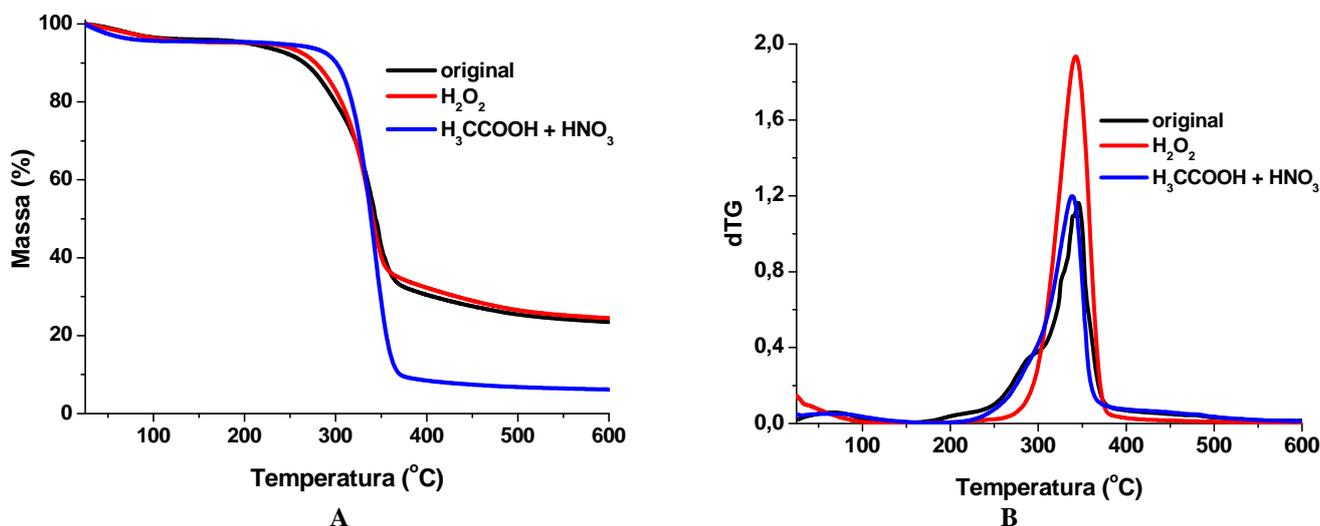
Na tabela 1 são mostrados os valores de índice de cristalinidade para as fibras de sisal original e branqueadas com peróxido de hidrogênio em meio alcalino e mistura dos ácidos acético e nítrico, os quais foram obtidos experimentalmente.

**Tabela 1.** Valores de índice de cristalinidade das fibras de sisal original e branqueadas (com solução de peróxido de hidrogênio em meio alcalino e mistura dos ácidos acético e nítrico), obtidos neste trabalho:

<b>Tratamentos</b>	<b>I<sub>cr</sub> (%)</b>
<b>Original</b>	68
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	73
<b>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H + HNO<sub>3</sub></b>	80

Pode-se observar na tabela 1 que os dois tratamentos aplicados para branquear as fibras - etapa de isolamento da celulose - afetaram o índice de cristalinidade, quando comparado à fibra original. Provavelmente, tal fato ocorreu devido à retirada de hemicelulose e, principalmente, lignina, provocando um rearranjo das cadeias de celulose. Esse rearranjo, por sua vez, faz com que os domínios cristalinos da fibra aumentem proporcionalmente [BLEDZKI et al., 1999]. Os reagentes usados nessas reações, normalmente em meio aquoso, reagem preferencialmente com a lignina, quando comparado à celulose, provavelmente, devido à grande quantidade de espécies cromóforas presentes nas moléculas de lignina. Estas localizam-se próximas a superfície da fibra vegetal, enquanto as moléculas de celulose se encontram mais protegidas de ataques químicos no interior da fibra [SUN et al., 2004]. Ocorre, ainda, a remoção de moléculas de hemicelulose atribuídas a cadeias pequenas e de tamanhos variáveis. O tratamento com a mistura de ácido acético e ácido nítrico mostrou-se mais efetivo na remoção de lignina, resultado que favoreceu o aumento da cristalinidade. Este resultado está em concordância com os experimentos de análise térmica (resultados mostrados a seguir).

As fibras de sisal branqueadas e original, também foram avaliadas quanto à sua estabilidade térmica, para verificar a influência dos branqueamentos. Na figura 3 estão mostradas as curvas TG e dTG para as fibras de sisal branqueada e original.



**Figura 2.** Curvas (A) TG e (B) dTG das fibras de sisal original e após branqueamento com solução de peróxido de hidrogênio em meio alcalino e mistura dos ácidos acético e nítrico. Atmosfera nitrogênio, vazão de gás 60 mL.min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento 10°Cmin<sup>-1</sup>.

Pode-se observar na figura 2A que à temperatura até 100 °C ocorre perda de massa, devido à eliminação de água residual, atribuída ao caráter hidrofílico das fibras vegetais, as quais apresentam estruturalmente ligações com moléculas de água. Até 200 °C a fibra de sisal original e branqueada com peróxido de hidrogênio em meio alcalino são estáveis termicamente. Para as fibras branqueadas com a mistura dos ácidos acético e nítrico ocorreu um aumento na estabilidade térmica, quando comparada à fibra original, resultado confirmado pelo valor de índice de cristalinidade, uma vez que o rearranjo de cadeias gerou um aumento de regiões ordenadas, retardando o início de sua decomposição, cujo início está em torno de 300 °C. Na figura 2B observou-se um ombro em torno de 280 °C para a fibra original, atribuído à presença de moléculas de hemicelulose. Nas fibras branqueadas esse ombro não é observado, indicativo da remoção de hemicelulose [OLIVEIRA et al., 2008]. O pico em torno de 300 °C observado na dTG (figura 2B) refere-se á processos de degradação da celulose, os quais, depolimerização, desidratação e decomposição de unidades de glicosil, seguidas pela formação de resíduo carbonizado [ROMAN;WINTER, 2004].

Após definido o tipo de branqueamento - mistura dos ácidos acético e nítrico - a ser utilizado, partiu-se para a fase de extração das nanofibras de sisal. Nesta etapa foram variados alguns parâmetros de extração: tempo e temperatura. Para verificar a obtenção das nanofibras, foram geradas imagens usando a técnica de microscopia de força atômica, figura 3.

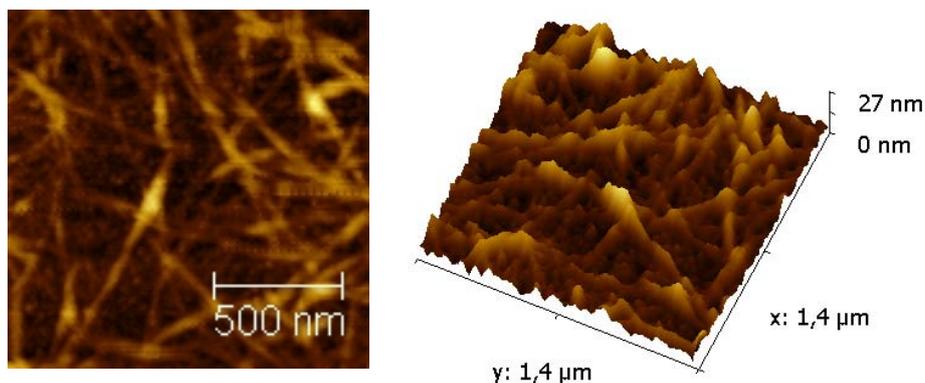


Figura 3. Imagem de MFA de nanofibras de sisal. NS\_3 45 °C, 30 min.

Observou-se na figura 3 uma rede entrelaçada de nanofibras de sisal alongadas em forma de haste. Através da imagem obtida, não foi possível estimar a razão de aspecto destas, devido ao entrelaçamento. No entanto, esta técnica pode conduzir a pequenos erros na medida de diâmetro e comprimento das nanofibras atribuídos à dimensão da agulha, que é muito próxima a da amostra [PAAKO et al., 2008].

Na figura 4 são mostrados os difratogramas para as nanofibras de sisal em diferentes condições de extração.

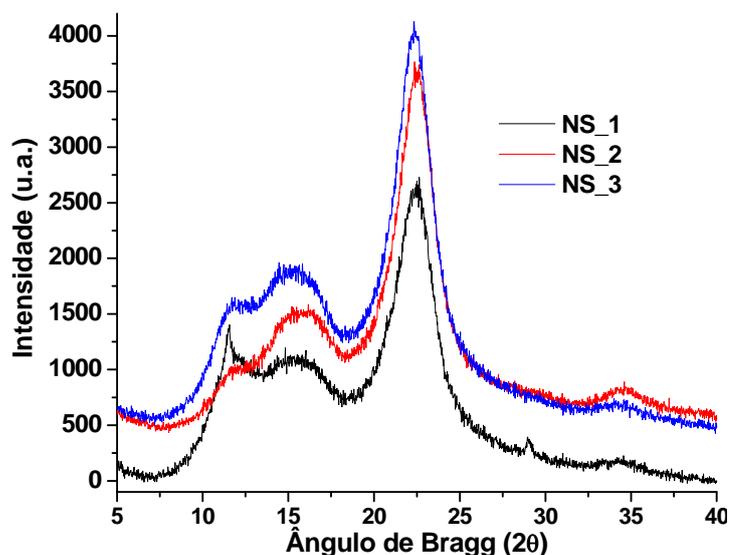


Figura 4. Difratogramas das nanofibras de sisal. NS\_1: 60°C, 30 min , NS\_2: 45°C, 30 min; NS\_3: 45° C, 45min.

Observou-se na figura 4 o aumento no índice de cristalinidade (valores mostrados na Tabela 2) para a nanofibra NS\_2. Tal mudança (diminuição ou aumento) da estrutura cristalina – cristalinidade ou tamanho do cristalito- é afetada geralmente pela hidrólise ácida.

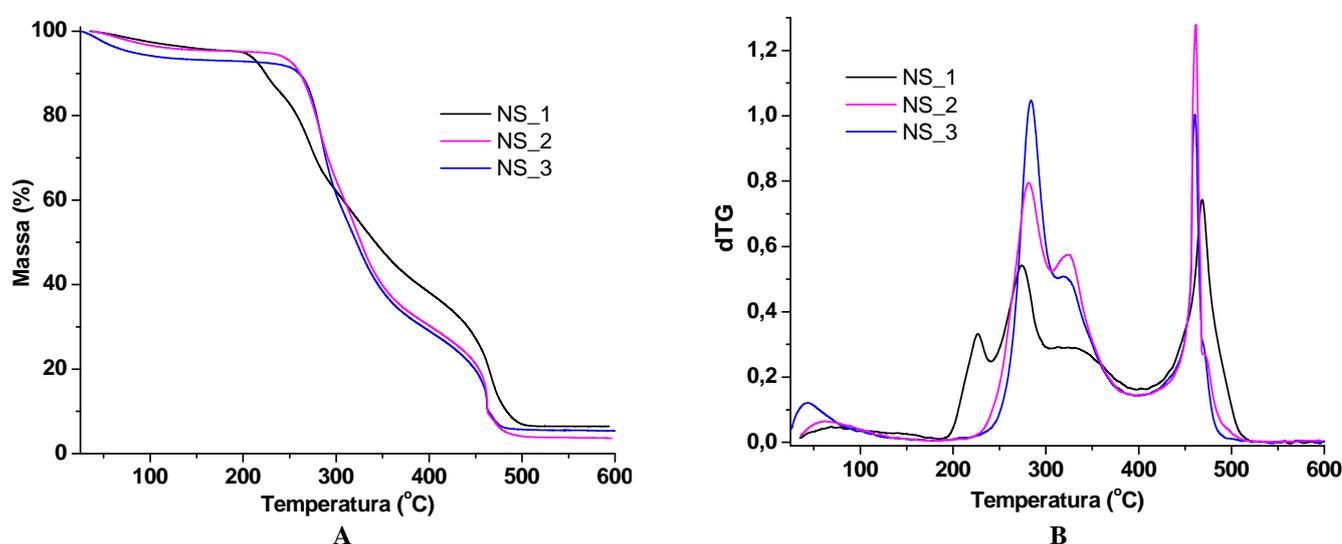
Na tabela 2 são mostrados os valores de índice de cristalinidade para as nanofibras de sisal em diferentes condições de extração.

**Tabela 2.** Valores de Índice de cristalinidade nanofibras de sisal. NS\_1: 60°C, 30 min , NS\_2: 45°C, 30 min; NS\_3: 45° C, 45min.

Nanofibra	I <sub>cr</sub> (%)
NS_1	71
NS_2	77
NS_3	74

Observou-se na tabela 2 que para as nanofibras (NS\_2) obtidas em condições mais brandas de tempo (30 min) e temperatura (45 °C), o índice de cristalinidade ficou ligeiramente maior ao ser comparado às outras condições de extração. Tal fato indica que condições mais brandas de extração para esta fibra são menos agressivas aos domínios cristalinos.

Na figura 5 é possível verificar as curvas de TG e dTG das nanofibras de sisal obtidas em tempos e temperaturas diversos.



**Figura 5.** Curvas (A) TG e (B) dTG das nanofibras de sisal. NS\_1: 60°C, 30 min , NS\_2: 45°C, 30 min; NS\_3: 45°C, 45 min. Atmosfera nitrogênio, vazão de gás 60 mL.min<sup>-1</sup>, razão de aquecimento 10°Cmin<sup>-1</sup>.

Observou-se na figura 5A maior estabilidade térmica, resultado em concordância com os valores de cristalinidade para as nanofibras (NS\_2) extraídas em condições brandas de tempo (30 min) e temperatura (45 °C), quando comparadas as outras extrações. Tal fato indica que a integridade dos cristais de celulose foi mantida. Na figura 5B as diferentes temperaturas de degradação mostradas, podem ser atribuídas a presença de grupos sulfatos que ficaram retidas na superfície da fibra após processo de hidrólise.

## Conclusões

Os resultados mostraram que o uso de fibras de sisal é uma alternativa econômica e, também, viável para obtenção de nanofibras. Os resultados obtidos são promissores e mostraram que as nanofibras de sisal podem ser obtidas em condições mais brandas de extração.

## **Agradecimentos**

EMBRAPA, FAPESP, FINEP e CNPq.

## **Referências Bibliográficas**

- A. N. Nakagaito; A. Fujimura; T. Sakai; Y. Hama; H. Yano** *Compos. Sci. Technol.* **2009**, in press.
- A.K. Bledizki; J. Gassan.** *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, **221**.
- D. Bhattacharya; L.T. Germinario; W. T. Winter** *Carbohydr. Polym.* **2008**, *73*, **371**.
- D. Pasquini; E. M. Teixeira; A. A. S. Curvelo; M. N. Belgacem; A. Dufresne** *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, **193**.
- F. B. Oliveira; C. Gardrat; C. Enjalbal; E. Frollini; A. Castellan** *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, **2291**.
- G. Siqueira; J. Brás; A. Dufresne** *Biomacromolecules.* **2009**, *10*, **425**
- J.X. Sun; X.F. Sun; H. Zhao, R.C. Sun** *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *84*, **331**.
- M. Paako; M. Ankerfors; H. Kosonen; A. Nyknen; S. Ahola; M. sterberg; J. Ruokolainen; J. M. Roman; W. T. Winter** *Biomacromolecules.* **2004**, *5*, **1671**.
- Laine; P. T. Larsson; O. Ikkala; T. Lindstrm** *Macromolecules.* **2008**, *8*, **1934**.
- P. Gañán; R. Zualuaga; A. Restrepo; J. Labidi; I. Mondragon** *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, **486**.