

EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE 'WHISKERS' DE CELULOSE DE
FIBRA DE COCO

M. F. Rosa^{1,2}, E. S. Medeiros^{2,3}, J. A. Malmonge⁴, D. F. Wood², L. H. C. Mattoso³, W. J. Orts², S. H. Imam²

¹ Embrapa Agroindústria Tropical, Rua Dra Sara Mesquita, 2270, 60511-110, Fortaleza, CE, Brazil.

² Bioproduct Chemistry & Engineering Research Unit, WRRRC, ARS-USDA, Albany, CA 94710, USA.

³ Embrapa Instrumentação Agropecuária, Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, CP 741, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

⁴ UNESP – Universidade Estadual Paulista, Campus de Ilha Solteira, Ilha Solteira, SP.

RESUMO

O interesse por 'whiskers' de celulose provenientes de fontes renováveis tem crescido principalmente por causa das excepcionais características mecânicas desses materiais. Neste estudo, a extração de 'whiskers' de celulose se deu por meio da hidrólise ácida de fibras de coco imaturo, previamente branqueadas. O efeito da intensidade do branqueamento e do tempo de extração nas características das 'whiskers' foi avaliado. Os produtos finais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados mostraram que a estabilidade térmica das nanofibras depende da intensidade do branqueamento, sendo que aquelas obtidas pelo branqueamento mais brando apresentaram melhor estabilidade térmica, atribuída possivelmente ao maior teor de lignina, remanescente do tratamento. Para o mesmo tipo de branqueamento, o tempo da hidrólise ácida influenciou apenas o rendimento de extração dos 'whiskers' cujo comprimento situa-se entre 100 e 500 nm e diâmetro entre 4 e 6 nm.

INTRODUÇÃO

A celulose é um polissacarídeo linear de alto peso molecular, abundante e cuja estrutura é organizada em fibrilas, que são envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose (Krassig, 1993; Hult et al., 2000). Nanocristais de celulose, comumente referidos como *whiskers*, *cristalitos*, *nanofibrilas* ou *nanofibras*, podem ser obtidos de várias fontes. O interesse por *whiskers* de celulose provenientes de fontes renováveis tem crescido principalmente por causa das características

mecânicas excepcionais desses materiais, dos benefícios ambientais e do baixo custo.

A literatura apresenta diferentes abordagens para obtenção de *whiskers* ou nanofibras de celulose (Herrick et al., 1983; Favier et al., 1996; Heux et al. 1999; Nakagaito et al. 2005; Orts et al., 2005; Cranston and Gray, 2006; Saito et al. 2006). O produto obtido depende porém da matéria-prima, da existência de pré tratamento e do processo de extração ou desintegração empregado (Ahola et al., 2008).

Nos últimos anos, atenção especial tem sido voltada à minimização ou reuso de resíduos sólidos e ao estabelecimento de novos usos de produtos e subprodutos agropecuários (Dinand et al., 1996; Alemdar and Sain, 2008). As cascas de coco (*Cocos nucifera*) imaturo são resíduos da agricultura com alto potencial de aproveitamento, mas, infelizmente, com poucas ações implementadas no Brasil. As fibras de coco apresentam grande durabilidade, atribuída ao alto teor de lignina e polioses, e elevado ângulo espiral quando comparada com outras fibras naturais, o que lhe confere um comportamento diferenciado. Possuem densidade baixa, grande percentual de alongamento, baixa resistência à tração e módulo de elasticidade. A sua utilização em um compósito tende a diminuir a densidade do material com bom potencial de alongamento e capacidade de reforço mediana, além disso, com possibilidades de melhoramento da interação interfacial entre as fibras e a matriz, sobretudo para as matrizes hidrofóbicas, devido à ação aglutinante da lignina (REDDY e YANG, 2005; VAN DAM, 2004).

Recentemente, estudos mostraram o efeito positivo na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas de materiais contendo lignina (Cazacu et al., 2004; Gosselink et al., 2004; Alexy et al., 2008). Adicionalmente, em compósitos com matriz polimérica, a lignina pode agir como dispersante. Portanto, é esperado que o alto teor de lignina das fibras de coco aumente a estabilidade térmica de cristais (*whiskers*) de celulose obtidos a partir dessa fonte.

Este estudo avaliou a relação entre os diferentes tratamentos de branqueamento e tempo de extração e as propriedades dos cristais de celulose extraídos a partir da fibra de coco imaturo. Foram conduzidos dois diferentes níveis de delignificação (branqueamento). A extração dos *whiskers* de celulose se deu por meio da hidrólise ácida das fibras de coco imaturo previamente branqueadas. Os produtos finais foram caracterizados por meio de análise termogravimétrica (TGA), distribuição de tamanho de partícula e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

MATERIAIS E MÉTODOS

Fibras de coco imaturo contendo cerca de 37% de lignina e 32,5% de celulose, provenientes da região Nordeste do Brasil, foram fornecidas pela Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE, Brazil).

Inicialmente, as fibras passadas em peneira de 45 *mesh* (abertura de 354 μm) foram submetidas a um tratamento com NaOH (2%) para remoção de impurezas da superfície segundo a metodologia de Dinand et al. (1996), modificada por Malainine et al. (2003). Em seguida, foi conduzido o branqueamento com NaClO₂ (1%), objetivando remover parte da lignina presente nas fibras (Wise et al., 1946). Foram realizados branqueamentos em duas intensidades: um mais rigoroso (T1), constando de quatro estágios, e outro mais brando (T2), com apenas um estágio de branqueamento. *Whiskers* de celulose foram extraídas das fibras branqueadas por hidrólise ácida com ácido sulfúrico 64 % (m/m) a 45°C por 90, 120 e 180 min (Cranston and Gray, 2006; Orts et al., 2005).

A estabilidade térmica dos *whiskers* de celulose foi investigada por análise termogravimétrica. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio, com taxa de fluxo do gás de 60 mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo a faixa da temperatura varrida de 25°C a 600°C.

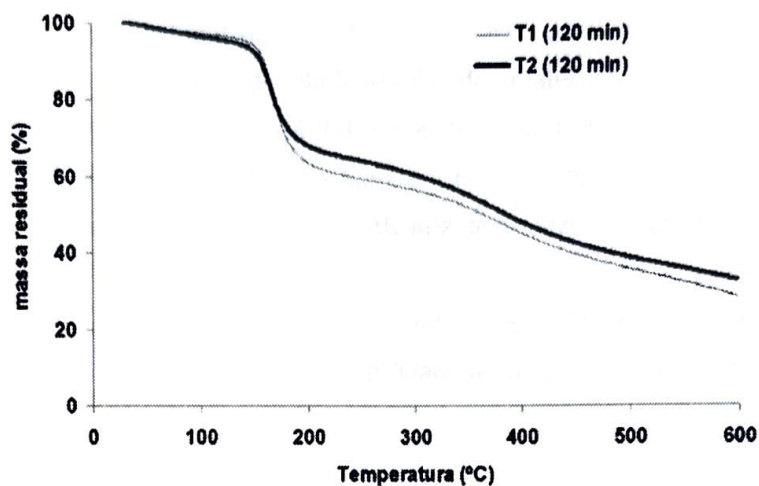
A morfologia das fibras de coco branqueadas e dos nano cristais de celulose foi caracterizada usando microscopia eletrônica de varredura e transmissão, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

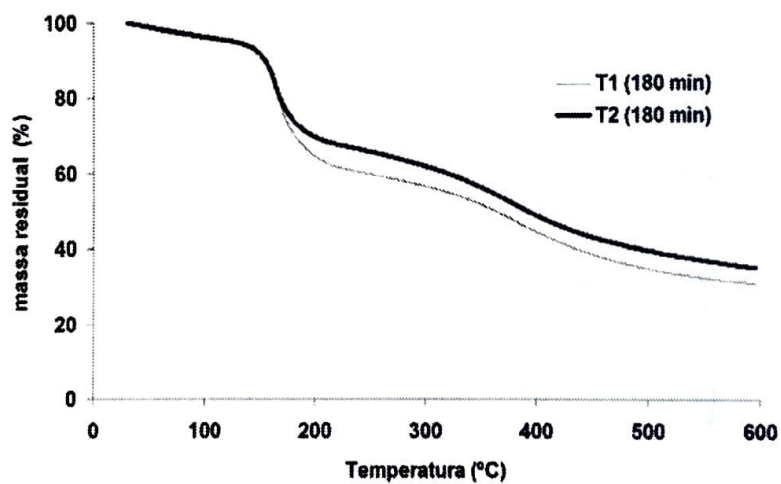
Devido à presença da lignina recobrando os nanocristais e, por conseguinte, inibindo o ataque ácido que remove a fase amorfa dos cristalitos de celulose, tempos superiores a 90 min foram necessários para extração dos *whiskers* de celulose provenientes da amostra de fibras levemente branqueadas (T2). Para todas as demais amostras, suspensões de cor marrom de cristalitos de celulose foram obtidas mesmo a 90 min, como foi evidenciado visualmente através da formação de suspensões estáveis e, posteriormente, através de análises microscópicas.

Análise termogravimétrica - TGA

A Figura 1 apresenta os resultados da análise termogravimétrica das suspensões de whiskers de celulose, extraídas nos tempos de hidrólise ácida de 120 min e 180 min, a partir de fibras de coco imaturo previamente branqueadas (tratamentos T1 e T2).



(a)



(b)

Figura 1 – Curvas de TGA obtidas de celulose obtidas a partir de fibras de coco branqueadas em diferentes intensidades (T1 e T2) e tempos de hidrólise ácida de (a) 120 e (b) 180 min.

A perda de massa a baixas temperaturas (entre a temperatura ambiente e 150 °C) é atribuída à evaporação da água. A degradação inicial das celuloses inicia ao redor de 250 °C. Os demais componentes degradam numa faixa de temperatura entre 200 até 550°C com massa residual acima de 30% para temperatura de 600°C.

Observa-se que a fração de nano cristais, obtida a partir das fibras submetidas ao branqueamento menos intenso (T2), apresentou estabilidade térmica levemente maior, atribuída provavelmente ao maior teor de lignina, remanescente do tratamento mais brando. Estes resultados estão de acordo com a literatura que cita o efeito benéfico da lignina na estabilidade térmica dos materiais (Cazacu et al., 2004; Gosselink et al., 2004; Alexy et al., 2008) e confirma que a decomposição da lignina se dá numa ampla faixa de temperatura que inicia ao redor de 200 °C e pode persistir até mesmo acima de 500 °C (Alvarez and Vázquez, 2004; Yang et al., 2007).

Os resultados mostraram ainda que, para o mesmo tipo de branqueamento, o tempo de hidrólise ácida não afetou a estabilidade térmica dos nano cristais.

Caracterização morfológica

A Figura 2 mostra uma micrografia eletrônica de varredura da fibra de coco branqueada (Tratamento T1), evidenciando o início da microfibrilação.



Fig. 2 – Fibra de coco após etapa de branqueamento (T1).

Como apontado por Alemdar & Sain (2007), trabalhando com palha de trigo, a imagem sugere a remoção parcial de hemiceluloses e lignina, que são materiais que unem as microfibrilas constituintes da fibra.

Cada microfibrila pode ser considerada como uma “corda” composta por regiões cristalinas, ligadas ao longo da microfibrila por domínios amorfos que atuam como defeitos estruturais, responsáveis pela clivagem transversal das microfibrilas em pequenos monocristais, ou *whiskers* (Battista & Smith, 1962). A hidrólise ácida, portanto, remove essas regiões amorfas, mais susceptíveis ao ataque ácido, para formar monocristais de celulose.

A Figura 3 mostra micrografias eletrônicas de transmissão típicas, obtidas de suspensões diluídas de *whiskers* de celulose extraídos por meio de hidrólise ácida de fibras de coco imaturo branqueadas.

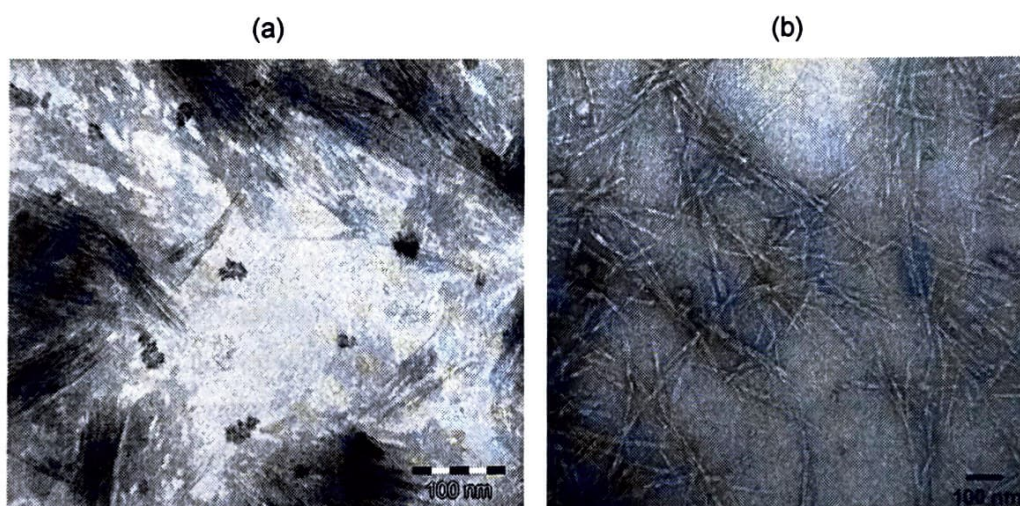


Fig. 3a,b - *Whiskers* de celulose extraídos de fibras de coco imaturo previamente branqueadas (a: tratamento T2 e hidrólise ácida de 120 min, b: tratamento T1) e hidrólise ácida de 90 min.

Na Figura 3a, observam-se estruturas ainda aglomeradas, arranjadas em feixes compactos, confirmando o modelo estrutural proposto por Battista & Smith (1962), que sugere que as microfibrilas consistem de domínios de celulose monocristalina organizados em feixes.

Como a lignina é um componente estrutural amorfo, que parece ter função de ligante entre os componentes da parede celular (Santos et al., 2001), é possível que o maior teor de lignina, remanescente do branqueamento mais brando (T2), tenha

dificultado a extração da celulose na forma de cristalitos individualizados, como mostrado na Figura 3b e relatado por Immergut and Ranby, 1956.

Com relação ao tamanho dos monocristais de celulose extraídos da fibra de coco, observou-se que o comprimento variou de 100 a 500 nm e o diâmetro entre 4 e 6 nm; o que reproduziu uma razão de aspecto de aproximadamente 28, considerada alta. O tamanho das fibras (associado diretamente à razão aspecto) é, em especial, ligado ao ganho em propriedades mecânicas quando usadas como agente de reforço em compósitos. Fibras longas proporcionam, em geral, maiores ganhos em propriedades mecânicas, enquanto fibras curtas acrescentam menores ganhos, já que tensões-deformações de cisalhamento na região interfacial fibra-matriz são responsáveis pela transferência de tensões em compósitos (Masoumy et al., 2004).

CONCLUSÕES

Nanofibrilas, ou *whiskers*, de celulose provenientes de fibras de coco imaturo foram obtidas através da hidrólise ácida variando-se as condições de branqueamento e tempo de extração.

Whiskers de celulose com comprimento entre 100 a 500 nm, e diâmetro de 4 a 6 nm foram obtidas.

Foi observado que a intensidade do branqueamento das fibras de coco influenciou no tipo de *whiskers* de celulose obtidos (monocristais individualizados ou aglomerados) enquanto que para o mesmo tipo de branqueamento, o tempo da hidrólise ácida influenciou apenas o rendimento de extração das nanofibrilas.

A estabilidade térmica dos nano cristais de celulose variou com a intensidade do branqueamento sendo independente do tempo de extração.

Estes resultados mostram portanto que *whiskers* de celulose obtidos pela hidrólise ácida de fibras de coco imaturo podem ser potencialmente usados como reforço em nanocompósitos devido a vantagens, como por exemplo, sua alta razão de aspecto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro e suporte técnico dado pela Programa Labex/EMBRAPA, CNPq, FINEP, CAPES e ARS/USDA.

REFERÊNCIAS

- Ahola, S.; Osterberg, M.; Laine, J. Cellulose nanofibrils—adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose* (2008) 15:303–314.
- Alemdar, A.; Sain, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 557–565
- Alexy, P.; Feranc, J.; Kramárová, Z.; Hajsová, M.; Duracka, M.; Mosková, D.; Chodak, I.; S. Ilisch. Application of lignins in rubber compounds. *Raw Materials and Applications*. 2008, p.26-31.
- Alvarez VA, Vázquez A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, v.84, p.13–21, 2004.
- Battista, O.A.; Smith, P.A. Microcrystalline cellulose. The oldest polymer finds new industrial uses. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.54, n.9, 1962.
- Cazacu, G., Pascu, C., Profire, L., Kowarskik, A.L., Mihaies, M., Vasile, C., 2004. Lignin role in a complex polyolefin blend. *Ind. Crops Prod.* 20, 261–273.
- Cranston, E.D.; Gray, D.G. Morphological and optical characterization of polyelectrolyte multilayers incorporating nanocrystalline cellulose, *Biomacromolecules* 2006, 7, 2522-2530.
- Dinand, E.; Chanzy, H.; Vignon, M. R. Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties. *Cellulose* 1996, v3,1, 183-188.
- Favier, V; Chanzy, H.; Cavaille, J.Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* 1996, 28, 6365-6367.
- Herrick F, Casebier R, Hamilton J et al (1983) Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Symp* 37:797–813.
- Heux L, Dinand E, Vignon M (1999) Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by ¹³CCP-MAS-NMR. *Carbohydr Polym* 40:115–124.
- Hult, E.L.; Larsson, P.T.; Iversen, T. A comparative CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose structure in spruce wood and kraft pulp. *Cellulose* 2000, 7, 35-45.
- Immergut, E. A. and Ranby, B. G. (1956) Heterogeneous acid hydrolysis of native cellulose fibers. *Ind. Eng. Chem.* 48(7), 1183–1189.
- Krassig, H.A. Cellulose. Structure, accessibility and reactivity. *Polymer Monographs* v.11, 1993, 240p.
- Malainine, M. E.; Dufresne, A.; Dupeyere, D.; Mahrouz, M.; Vuong, R.; Vignon, M.R. Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica*. Cellulose extraction and characterization. *Carbohydrate Polymers* 51, 2003, 77-83.
- Masoumy, E., Kacir, L., Kardos, J. L. Effect of fiber-aspect ratio and orientation on the stress-strain behavior of aligned, short-fiber-reinforced, ductile epoxy. *Polymer Composites*, v.4, n.1, p.64-72, 2004.

- Nakagaito A, Iwamoto S, Yano H (2005) Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Appl Phys A* 80:93-97.
- Orts, W.J.; Shey, J.; Imam, S.H.; Glenn, G.M.; Guttman, M.E.; Revol, J.F. Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers at the Environment*, v.13, n.4, 2005, 301-306.
- Reddy, N., Yang, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *Trends in Biotechnology*, v. 23, n.1, 2005, p. 22-27.
- Saito T, Nishiyama Y, Putaux J-L et al (2006) Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 7(6):1687-1691
- Santos, E.A., Silva, D.S., Queiroz Filho, J.L. (2001) Composição Química do Capim-Elefante cv. Roxo Cortado em diferentes alturas. *Revista Brasileira de Zootecnia*, Viçosa, 30(1):18-23.
- Wise, L.E.; Murphy, M.; D'Addieco, A.A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on hemicelluloses. *Paper Trade Journal*, 1946, 122, 35-43.
- Yang H, Yan R, Chen H, Dong Ho L, Zheng C (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, (in press)]

EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE WHISKERS FROM COCONUT FIBERS

ABSTRACT

Extraction of cellulose whiskers from renewable sources has gained more attention in recent years due to their exceptional mechanical properties. In this study, cellulose whiskers were extracted by acid hydrolysis of bleached unripe coconut fibers. The effect of the bleaching intensity and extraction time on characteristics of the whiskers was evaluated. Whiskers were characterized by thermal analysis (TGA), size distribution and transmission electron microscopy (TEM). It was found that thermal stability of the nanowhiskers depends on the level of bleaching but was not dependent on the extraction time. The nanowhiskers obtained by less strong treatment showed better thermal stability, attributed to higher lignin content, reminiscent of the treatment. For the same kind of bleaching, hydrolysis time influenced the efficiency of extraction of nanowhiskers. The aspect ratio of the nanowhiskers from coconut fiber was ca. 28.

Key-words: cellulose whiskers, coir fiber, extraction, characterization