

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

ISOLAMENTO DA CELULOSE DE MADEIRAS AMAZÔNICAS PARA A PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS: ANÁLISE PRELIMINAR

Lina Bufalino, Lourival Marin Mendes, Gustavo Henrique Denzin Tonoli, Tattiane Gomes Costa, Leandro Afonso Caixeta, José Manuel Marconcini

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Ciências Florestais, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira (UFLA-DCF-PPGCTM)
linabufalino@yahoo.com.br

Projeto Componente: PC4 Plano de Ação: PA2

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de madeiras da Amazônia para produção de nanofibras de celulose em função de sua composição química e facilidade de isolamento da celulose. As madeiras de Freijó, Faveira e Amapá foram avaliadas pela sua composição química majoritária. A eficiência dos tratamentos químicos alcalino e branqueamento para remoção dos componentes não-celulósicos foi verificada por análise de difração de raios-X. As madeiras de Amapá e a Faveira apresentam maior potencial para produção de nanofibras de celulose em relação à madeira de Freijó, em função de sua composição química e efeito mais expressivo dos tratamentos químicos na remoção de lignina e hemiceluloses.

Palavras-chave: celulose, lignina, índice de cristalinidade, tratamento alcalino, branqueamento.

Introdução

A celulose produzida pela biomassa é uma fonte de matéria-prima virtualmente inesgotável e versátil e, dentre as diversas fontes fornecedoras desse recurso, a madeira apresenta papel de destaque.

Esse polímero natural ocorre na forma de feixes de fibrilas que apresentam escala nanométrica e podem ser transformados em estruturas denominadas nanofibrilas ou nanocristais (*whiskers*), dependendo do método utilizado. A incorporação dessas nanopartículas na produção de compósitos é um campo da nanotecnologia que tem despertado grande interesse na última década (GOETZ et al., 2009).

Nesse contexto, a biodiversidade da Amazônia brasileira representa um vasto quadro de espécies madeireiras ainda pouco exploradas com potencial para atender a essa nova demanda do mercado. Como a quantidade de matéria-prima para a produção de nanofibras é relativamente pequena, existe ainda a possibilidade de utilizar resíduos dessas espécies oriundos de serraria, de forma a contribuir para seu uso racional e sustentável.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de madeiras certificadas provenientes da Amazônia para produção de nanofibras de celulose em função de sua composição química e facilidade de isolamento da celulose.

Materiais e métodos

Coleta e preparo da matéria-prima

Três espécies arbóreas certificadas da Amazônia foram utilizadas: *Cordia goeldiana* Huber. (Freijó); *Parkia gigantocarpa* Ducke (Faveira); e *Brosimum parinarioides* Ducke (Amapá doce), cedidas pela empresa Cikel Brasil Verde, localizada no município de Paragominas-Pa. Para o presente estudo foram utilizadas lâminas dessas espécies de baixa qualidade para produção de painéis laminados.

A serragem de madeira foi classificada em peneiras sobrepostas, sendo utilizada para as análises de componentes químicos a alíquota retida entre as peneiras de 40-60 mesh. Para os tratamentos químicos foi utilizada a fração abaixo de 60 mesh.

Análise química

Para a determinação e quantificação dos constituintes químicos presentes nas amostras, as

seguintes normas e procedimentos foram utilizados: lignina insolúvel - NBR 7989 (ABNT, 2010); holocelulose - Browning (1963); celulose - Kennedy et al. (1987); e hemiceluloses por diferença entre o teor de holocelulose e celulose.

Tratamentos químicos superficiais

O tratamento alcalino das madeiras foi realizado em solução de NaOH a 5% (m:m) aquecida até 75-80 °C. As serragens foram adicionadas na proporção de 10 g para 200 mL de solução alcalina.

A mistura foi mantida em agitação mecânica durante 1 h. Para o processo de branqueamento, foi preparada uma solução de H₂O₂ a 24% e uma solução de NaOH 4%, posteriormente misturadas na proporção 1:1 e aquecidas até 45°C. As serragens foram adicionadas na proporção de 5g para 200 mL de solução. O processo foi mantido sobre agitação mecânica intensa durante 2 h. Após ambos os tratamentos, a solução foi filtrada e o material lavado em água destilada até pH neutro. As partículas foram mantidas em estufa a 50°C até secagem completa.

Difração de raios-X

Para essa análise foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente e com ângulos entre 5 e 40°.

Os índices de cristalinidade dos materiais foram determinados pela seguinte fórmula (SEGAL, 1959):

$$IC = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{22.5^\circ}} \right)$$

Onde: I_{am} = intensidade mínima entre os picos 110 e 200; e $I_{22.5^\circ}$ = intensidade no pico 200.

Resultados e discussão

A composição química majoritária dos materiais lenhosos dos quais se deseja obter nanofibras de celulose está apresentada na Tab 1. A madeira de Amapá apresentou maior teor de celulose, o que indica que se terá um maior rendimento desse componente com a remoção dos componentes

amorfos. No entanto, a madeira de Faveira apresenta menor teor de lignina, componente que se deseja extrair previamente à produção de nanofibras.

Apesar de essa espécie apresentar maior teor de hemiceluloses, esses componentes são extraídos em maior quantidade com o tratamento alcalino. Por essa análise inicial é possível inferir que os teores de lignina e celulose encontrados para a madeira de Freijó posicionam essa espécie como menos vantajosa para a produção de nanofibras de celulose dentre os materiais de estudo.

Tab. 1. Composição química das madeiras

Componentes (%)	Faveira	Amapá	Freijó
Lignina Insolúvel	24.94 (0.26)	26.29 ^(0.65)	27.28 (1.42)
Holocelulose	75.50 (1.16)	73.68 ^(0.90)	72.67 (0.34)
Celulose	47.21 (0.47)	51.46 ^(0.34)	49.07 (0.20)
Hemiceluloses	28.29 (0.47)	22.22 ^(0.34)	23.60 (0.20)

Os padrões de difração de raios-X e seus respectivos índices de cristalinidade estão apresentados nas Figuras 1-3. Todos os difratogramas apresentaram um pico entre $2\theta = 16.5$ e 22.5° , associado à presença de celulose I, indicando que a integridade cristalina foi mantida. Esse comportamento é esperado para a concentração de 5% da solução alcalina (CÔRREA et al., 2010; NISHIYAMA et al, 2003). O aumento da cristalinidade após tratamento alcalino ocorre devido à remoção de hemiceluloses e lignina, que compõe a porção amorfa dos materiais lignocelulósicos, o que resulta em cadeias de celulose mais organizadas (CHEN et al., 2011). O branqueamento visa principalmente a remoção de lignina. A presença desse componente dificulta a hidrólise ácida da celulose para produção de nanocristais, pois limita a mobilidade dos reagentes químicos (ROSA et al., 2010).

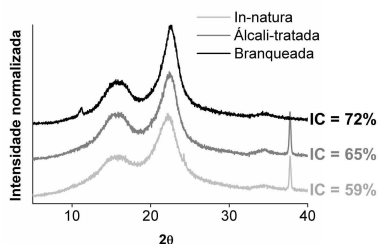


Fig. 1. DRX para a madeira de Faveira.

Para a serragem de Faveira, foi observado que os tratamentos químicos superficiais resultaram em picos de cristalinidade mais definidos em relação à serragem in natura. O branqueamento ocasionou um aumento no índice de cristalinidade mais expressivo em relação ao tratamento alcalino.

O maior aumento do índice de cristalinidade foi observado para a madeira de Amapá. Após os tratamentos há a formação de picos mais altos e definidos nos padrões de difração. Após o branqueamento, o aumento foi menos expressivo.

Os padrões de difração de raios-X da madeira de Freijó e seus respectivos índices de cristalinidade demonstraram efeito pronunciado de remoção de componentes não-celulósicos com a realização do tratamento alcalino. Entretanto, o mesmo não ocorreu com o branqueamento.

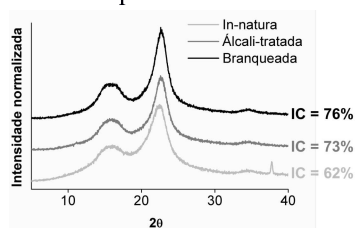


Fig 2. DRX para a madeira de Amapá.

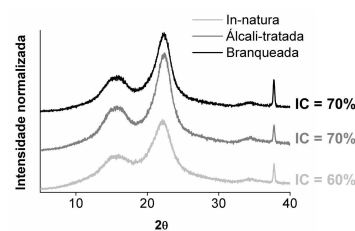


Fig 3. DRX para a madeira de Freijó.

Conclusões

A madeira Amapá apresenta maior potencial para a produção de nanofibras de celulose em função de sua composição química e remoção total mais expressiva de componentes não-celulósicos após tratamentos químicos. Já a madeira de Faveira apresentou potencial intermediário com eficácia de ambos os tratamentos químicos na remoção de componentes amorfos. Para viabilizar a utilização da madeira de Freijó para a produção de nanofibras mais estudos são necessários. Uma possibilidade é a modificação nos parâmetros de branqueamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Projeto MPI Rede Agronano – Embrapa, a Finep, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior - CAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e

Tecnológico - CNPq e à Rede Brasileira de Pesquisa em Compósitos e Nanocompósitos Lignocelulósicos – RELIGAR.

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 7989: pasta celulósica e madeira - Determinação de lignina insolúvel em ácido. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- BROWNING, B.L. The chemistry of wood. Interscience Publisher. 1963. using a chemical-ultrasonic process. Cellulose, v. 18, n. 2, p. 433-442, 2011.
- CHEN, W.; YU, H.; LIU, Y.; HAI, Y.; ZHANG, M.; CHEN, P. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers
- CORREA, A. C.; TEIXEIRA, R. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. Cellulose, v. 17, n. 6, p. 1183-1192, 2010.
- NISHIYAMA, Y.; KIM, U. J.; KIM, D. Y.; KATSUMATA, K. S.; MAY, R. P.; LANGAN, P. Periodic disorder along ramie cellulose microfibrils. Biomacromolecules, v. 4, n. 4, p. 1013-1017, 2003.
- 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. 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.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. Textile Research, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959