

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE OBTIDOS DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

M. C. Siqueira¹, F. P. Nader¹, F. C. Santos, D. Souza^{1*}

1 - Universidade Estadual Norte Fluminense – UENF, Campos dos Goytacazes – RJ

*djsouza@uenf.br

RESUMO

O presente trabalho visa modificar o caráter hidrofílico da superfície de nanocristais de celulose através da esterificação com ácido acético. Fibrilas de celulose, obtidas do bagaço de cana-de-açúcar, foram submetidas à hidrólise ácida em solução H₂SO₄ a 60% em massa, sob vigorosa agitação por 90 min (45°C). Para realizar o processo de modificação química da superfície da nanocelulose 0,5 g da mesma foi dispersa em 30 ml de álcool metílico. Duas reações foram efetuadas uma com 1 g de ácido esteárico e outra com 2g, foi adicionado a cada uma delas 0,5mL de ácido clorídrico. O tempo das reações foi de 2 horas em temperatura ambiente, sob vigorosa agitação. Para a reação efetuada com 2g de ácido esteárico nota-se através do espectro de infravermelho a presença de bandas associadas ao grupo éster (1747 e 1641 cm⁻¹), atribuído à reação de esterificação entre o ácido esteárico e as hidroxilas superfícies da nanocelulose.

Palavras-chave: Nanocristais, cana-de-açúcar, modificação superficial, ácido esteárico.

INTRODUÇÃO

A fração cristalina da fibrila de celulose possui dimensões nanométricas e constitui os nanocristais de celulose que são empregados na produção de nanocompósitos. O interesse em isolar nanocristais de celulose se deve à baixa densidade, o fato de ser um produto renovável, biodegradável, possuir superfície reativa, elevada área superficial para contato com matrizes na formulação de nanocompósitos. Porém algumas desvantagens, tais como, absorção de umidade, incompatibilidade com muitas matrizes poliméricas e limitada temperatura de processamento, necessitam ser contornadas⁽¹⁻⁴⁾.

O desenvolvimento de nanocompósitos utilizando matriz polimérica e nanocristais celulósicos como carga surge como uma alternativa para modificar as

propriedades dos materiais poliméricos. No entanto, ainda é necessário modificar as características da interface matriz/nanocelulose para a obtenção de nanocompósitos cuja dispersão da carga seja possível. Enquanto a matriz é hidrofóbica a nanocarga tem caráter hidrofílico e com isso há má adesão à matriz e aglomeração da carga o que dá origem a um nanocompósito na maioria das vezes com propriedades inferiores às propriedades da própria matriz⁽⁵⁻⁶⁾.

Assim a presente proposta de trabalho visa modificar a superfície de nanocristais de celulose através da esterificação com ácido esteárico e assim modificar o caráter hidrofílico da superfície dos nanocristais de celulose isolados a partir da fibra da cana-de-açúcar.

MATERIAIS E MÉTODOS

O bagaço de cana-de-açúcar foi cedido pela Usina Canabrava, situada no município de Campos dos Goytacazes/RJ. Para os tratamentos alcalinos e obtenção das fibrilas de celulose para posterior tratamento alcalino seguiu-se a metodologia empregada por Santos *et.al.* 2015 ⁽⁷⁾. A hidrólise ácida foi realizada com Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) P.A., adquirido da Vetec Química Fina Ltda. A reação de esterificação foi realizada com o ácido esteárico P.A. adquirido da Vetec Química Fina Ltda. Foi utilizado como catalisador ácido clorídrico P.A. adquirido da Vetec Química Fina Ltda.

Hidrólise ácida

As fibrilas de celulose, isoladas da fibra de bagaço de cana-de-açúcar, foram submetidas à hidrólise ácida para a remoção da fração amorfa da celulose e extração da fração cristalina. A hidrólise foi efetuada utilizando 1 g das fibrilas obtidas conforme metodologia de Santos *et.al.* 2015 ^[7], utilizando uma solução de 30 ml de ácido sulfúrico a 60% (m/m). A reação foi mantida sob vigorosa agitação por 90min à temperatura ambiente. Após a hidrólise o produto de reação foi lavado com água destilada até obter pH neutro. Após a neutralização a dispersão dos

nanocristais foi feita utilizando um banho de ultrassom por 20min. Uma segunda hidrólise foi executada nas mesmas condições, porém foi realizada a 45°C.

Tratamento Superficial

O tratamento superficial consistiu na reação de esterificação da superfície dos nanocristais de celulose com ácido esteárico. Para realizar o processo de modificação química da superfície 0,5g de nanocristais foram dispersos em 30 ml de álcool metílico. Duas reações foram executadas a primeira utilizando 1g de ácido esteárico e a segunda utilizando 2g de ácido esteárico, em ambas as reações foi utilizado 0,5mL de ácido clorídrico. O tempo de realização para as reações foi de 2 horas em temperatura ambiente em constante agitação. Após cada reação o produto foi lavado com álcool para a remoção do ácido esteárico não reagido e seco em estufa a 50°C.

Caracterização

A morfologia dos nanocristais celulósicos extraídos foi analisada por um Microscópio Eletrônica de Transmissão (MET) localizado no Laboratório de Biologia Celular e de Tecidos, situado na UENF, no equipamento JEOL 1400 PLUS. A suspensão de nanocristais foi depositada na grade de cobre de 300 *mesh*, recoberta com filme (Formvar) onde permaneceu por 15 min., antes de ter o excesso drenado com o auxílio de papel de filtro. A grade com nanocelulose em solução aquosa foi recoberta com uma gota de acetato de uranila 5%, e deixada para secar em temperatura ambiente por 10h.

A Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier foi utilizada para verificar a ocorrência de reações de esterificação entre o ácido esteárico e superfície da nanocelulose. Foi utilizando o sistema Prestige 21 da marca Shimadzu, no intervalo de 4000-500 cm^{-1} . Foram preparadas pastilhas de brometo de potássio com os produtos de reação de esterificação com ácido esteárico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia das fibrilas de celulose submetidas à hidrólise ácida nas duas condições de reação, com e sem aquecimento, foi avaliada pela microscopia eletrônica de transmissão e as micrografias são apresentadas na Figura 1.

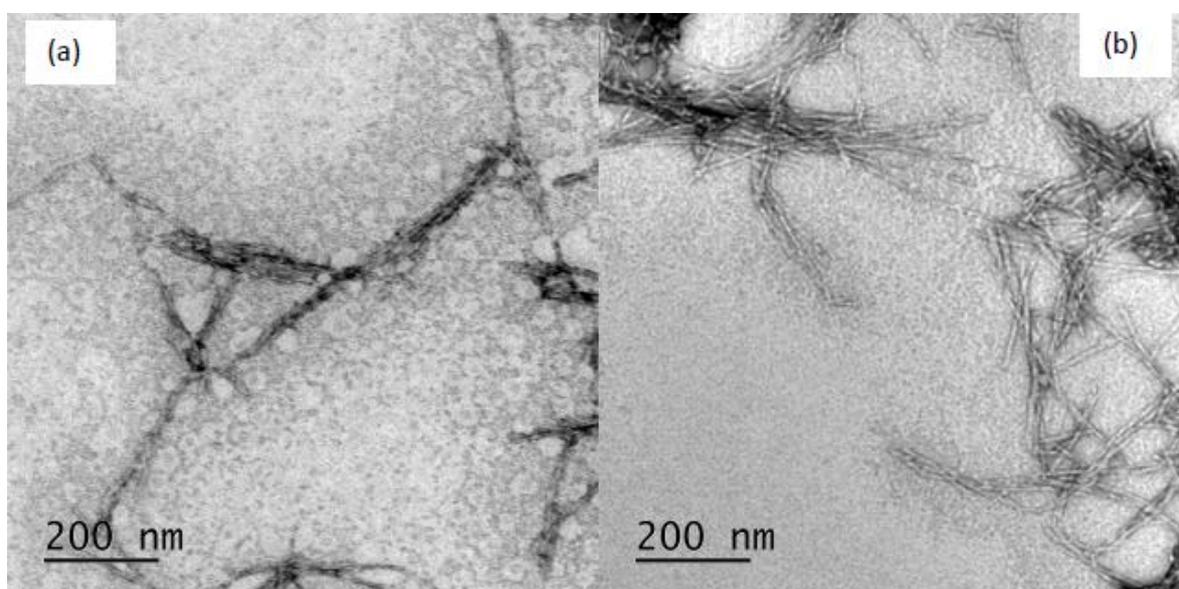


Figura 1 - Micrografias de MET (a) nanocelulose obtida através da hidrólise à temperatura ambiente e (b) obtida a 45°C.

Pelas micrografias apresentadas na Figura 1 pode-se observar que o diâmetro do produto de reação está na dimensão nanométrica e que há efeito do aquecimento sobre os nanocristais isolados. Quando a hidrólise ocorreu a 45°C o comprimento dos nanocristais foi menor que o comprimento dos nanocristais obtidos através da hidrólise em temperatura ambiente. Os nanocristais hidrolisados em temperatura ambiente mostram-se mais longos do que os hidrolisados 45°C que apresentaram geometria em forma de agulhas e mais curtos. O comportamento em relação ao comprimento as condições de hidrólise pode ser atribuído ao nível de energia térmica ter favorecido a quebra dos domínios cristalinos da celulose.

Para a modificação superficial através da reação de esterificação foi utilizado o produto de hidrólise ácida à 45°C devido à maior relação área/volume comparado ao produto de hidrólise à temperatura ambiente. A Figura 2 apresenta o espectro de infravermelho para os dois produtos de esterificação, também é apresentado o espectro dos nanocristais de celulose para comparação.

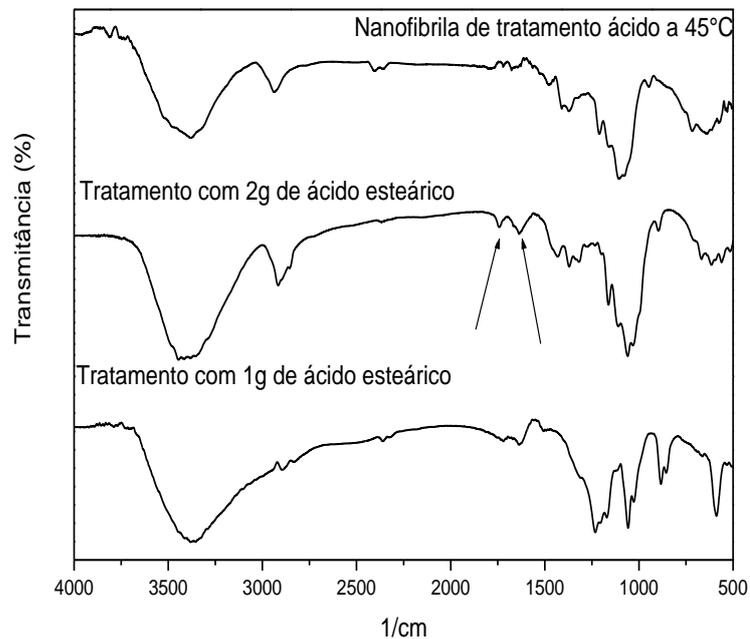


Figura 2 – Espectro de infravermelho para os produtos de esterificação com ácido esteárico.

O espectro de infravermelho para a reação de esterificação com 2 g de ácido esteárico mostra sinais característicos do grupo éster ($>C=O$) melhores definidos em 1747 e 1641 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao ácido carboxílico presente no ácido esteárico. Outra mudança que poderia estar associada à reação de esterificação é relativa à banda entre 2750 e 3000 cm^{-1} característica dos grupos alquila da ponta hidrofóbica do ácido esteárico.

CONCLUSÕES

Verificou-se o efeito do aquecimento sobre a hidrólise ácida, sendo que o aquecimento deu origem a nanocristais com menor diâmetro e comprimento comparado ao produto de hidrólise sem aquecimento. Assim a reação de esterificação foi efetuada nos nanocristais obtidos a partir da hidrólise aquecida por apresentarem maior área superficial do que os nanocristais que obtidos sem aquecimento. Foi observada a ocorrência de reação de esterificação nas condições empregadas, no entanto análises complementares necessitam ser realizadas para confirmar as mudanças superficiais e a extensão da reação.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. (2010) Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, vol. 2, pp. 728–765.
- [2] DUFRESNE, A. (2013) Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials today*, vol 16, ed. 6, pp. 220–227.
- [3] MARCOS, M.; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A. (2014) Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 52, ed. 12, pp. 791–806.
- [4] SAMIR, M. A. S. A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. (2005) Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, vol. 6, ed. 2, pp. 612–626.
- [5] ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R. (2011) Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, ed. 4, pp. 1468–1475.
- [6] AREA, C. M.; FELISSIA, F. E.; VALLEJOS, M. E. (2009) Ethanol-water fractionation of sugar cane bagasse catalyzed with acids. *Cellulose chemistry and technology*, vol. 43, pp. 271–279.

[7] SANTOS, F.S.; FERNANDES, M.S.; SILVA, L.O.C.; SOUZA, D. Nanocristais de celulose isolados a partir do bagaço de cana-de-açúcar. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, RN, 2015. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, p.1-5. Disponível em: http://www.cbpol.com.br/13cbpol_anais/pdfs/plenary/AN6R.pdf. Acesso em: 06 de setembro de 2016.

SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSE NANOCRYSTALS FROM SUGARCANE BAGASSE

ABSTRACT

This work deal with modification of hydrophilic character of the cellulose nanocrystals surface by esterification with stearic acid. Fibrils from sugarcane bagasse were submitted to acid hydrolysis by sulfuric acid solution at 60% wt. under stirring vigorous. It was carried out two hydrolysis reactions one at room temperature and other at 45 ° C, both reactions were performed for 90 min. Chemical modification of the nanocellulose surface was performed with 0.5 g of nanocrystals disperse in 30 ml of methyl alcohol. Two reactions were conducted one with 1 g of stearic acid and other with 2g, was added to each reaction 0.5 mL of hydrochloric acid. The time of reaction was 2 hours at room temperature under vigorous stirring. To the reaction performed with 2g of stearic acid was observed from infrared spectrum the existence of bands associated with ester group (1747 and 1641 cm^{-1}) attributable to the reaction of esterification between stearic acid and hydroxyls groups in nanocelulose surface.

Keywords: Nanocrystals, sugarcane bagasse, surface modification, stearic acid.