



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE CELULOSE DERIVADOS DA FIBRA DE BAMBU

Mariane W. Bosenbecker¹, Juliano Marini², Amanda D. Oliveira¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UFPEL - Rua
Gomes Carneiro, 01 - CEP: 96010-900 – Pelotas – RS – Brasil

²Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,
São Carlos, SP, Brasil

Autor correspondente e-mail: adoliveira@ufpel.edu.br

RESUMO

Este trabalho estudou a obtenção de nanocristais de celulose (CNCs) a partir da fibra de bambu como abordagem alternativa ao uso da madeira. A fibra de bambu foi submetida a um tratamento alcalino, processo de branqueamento e hidrólise ácida com ácido sulfúrico (H₂SO₄) para um isolamento eficiente dos CNCs adquiridos e posteriormente diferentes caracterizações foram realizadas utilizando várias técnicas avançadas. Os CNCs resultantes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). O padrão de DRX mostrou um índice de cristalinidade de 72,24 %, indicando uma melhora na cristalinidade do material após os tratamentos químicos. A análise de TGA revelou que a estabilidade térmica dos CNCs foi inferior à da celulose. Além disso, os nanocristais de celulose obtidos têm grande potencial como agentes de reforço para a fabricação de nanocompósitos poliméricos.

Palavras-chave: fibra de bambu, nanocristais de celulose, tratamento químico.

INTRODUÇÃO

O crescente interesse por materiais ecologicamente corretos tem motivado pesquisas acadêmicas e industriais no desenvolvimento e uso de biopolímeros para aplicações em que tradicionalmente são utilizados polímeros sintéticos ou cargas minerais. Dentro deste contexto, a celulose extraída dos recursos naturais pode servir a esse propósito. Fibras de celulose são os biopolímeros mais abundantes entre todas as fibras naturais da Terra. Atualmente, devido à celulose apresentar uma estrutura hierárquica que permite produzir celulose em dimensões micrométricas ou nanométricas, ou combinação de ambos, provou ser benéfico no campo da nanotecnologia^(1,2). Além disso, a celulose pode ser facilmente obtida a partir de recursos florestais de madeira, celulose não-lenhosa (cânhamo, bambu, juta, linho, rami, algodão e kenaf) e resíduos agrícolas (casca de risco, bagaço de cana e sabugo de milho). Entre todos estes, o bambu atraiu atração mundial devido à sua rápida taxa de crescimento e disponibilidade. Suas fibras possuem excelentes propriedades mecânicas, como elevada resistência à tração e elevada rigidez. É composto por celulose, hemicelulose e lignina, contribuindo com a maior parte, mais de 95% da massa total do bambu. Possui também porcentagens mais altas de celulose, cerca de 73,83%. A concentração relativamente alta de celulose o tornou um candidato potencial para a obtenção de nanopartículas de celulose^(2,3,4).

Os CNCs são nanopartículas semelhantes a bastonetes alongados com diâmetro de 10–50 nm e comprimento de 100–1000 nm. Características inerentemente atraentes como biocompatibilidade, baixa densidade, elevada razão de aspecto e alta capacidade de reforço, tornam essas nanopartículas mais interessantes e atraentes para pesquisadores, engenheiros de produto e cientistas. A conversão da celulose em nanopartículas de celulose pode ser realizada por meio de tratamentos químicos, mecânicos e biológicos⁽³⁾. Entre os vários métodos para preparar nanoestruturas de celulose, a hidrólise é a mais conhecida e amplamente utilizada. Este processo quebra as cadeias desordenadas e amorfas da celulose, liberando cristais simples. Este evento é apoiado pelo fato de que as regiões cristalinas são insolúveis em especial sob as condições em que são empregados. Sabe-se que a morfologia e as propriedades dos CNCs influenciam seu desempenho como agente de reforço. Sabe-se também que a morfologia e as propriedades do CNC dependem da fonte da celulose original. Portanto, o desempenho de o CNC como partículas de reforço é dependente da fonte da celulose original^(1,5). Assim, este trabalho teve como objetivo o isolamento de nanocristais de celulose utilizando o método de hidrólise ácida. O material obtido foi caracterizado por difração de raios-x (DRX) e análise termogravimétrica. As fibras de bambu foram escolhidas como matéria-prima para a obtenção dos CNCs devido a sua durabilidade, estabilidade e tenacidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A matéria-prima para a obtenção da fibra de bambu foi coletada de um bambuzal localizado no interior de Morro Redondo/RS. O hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido sulfúrico foram adquiridos pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA, Brasil. O hipoclorito de sódio empregado foi de origem comercial da marca girando sol. Água destilada foi utilizada em todos os experimentos.

Obtenção da celulose a partir do bambu

Primeiramente, o bambu foi coletado, cortado, seco em estufa a 50°C, posteriormente moído num moinho de facas e em seguida utilizou-se uma peneira de *mesh* 28 para controle da granulometria. A obtenção das fibras de celulose a partir do bambu foi baseada nas metodologias descritas por Qian, S; Zhang, H; Sheng, K (2016)⁽⁶⁾ e Wijaya, C. J. et al. (2019)⁽⁷⁾ com algumas modificações. A celulose foi obtida através das seguintes etapas: tratamento alcalino e branqueamento. Para o tratamento alcalino, partículas em forma de pó foram colocadas em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% (p/v), a 80°C durante 1 h. No término da reação, o material sólido foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada até se atingir o pH neutro. Após tratamento alcalino, o processo de branqueamento foi realizado com adição da celulose tratada em uma solução de 20% (p/v) hipoclorito de sódio (NaClO). A mistura foi filtrada usando excesso de água destilada, até a neutralização do pH. Em seguida, a celulose foi seca em estufa durante 24 horas a 50°C.

Preparação dos CNCs

Após os tratamentos químicos realizados para obtenção da celulose, a mesma foi submetida a hidrólise ácida para obtenção dos CNCs. O processo de hidrólise ácida foi realizado usando uma concentração de H₂SO₄ (35% em massa) a 45°C por 1 h. A relação de volume/massa de bambu e H₂SO₄ foi de 1: 20 (1g de celulose para 20 ml de H₂SO₄). Após a

conclusão do processo de hidrólise, um excesso de água destilada a frio foi adicionada à mistura para parar o processo de hidrólise. O excesso de H₂SO₄ foi removido por centrifugação (3600 rpm por 10 min) utilizando uma centrífuga. O sobrenadante foi descartado e o precipitado novamente lavado com água destilada e centrifugado. O material foi dializado com água destilada por alguns dias até atingir o pH neutro (membrana de celulose regenerada). Posteriormente, os CNCs foram liofilizados para caracterizá-los⁽⁶⁾.

Caracterização

Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas utilizando um difratômetro D8 Advance Bruker, com comprimento de onda ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando a 40 KV e 40 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre 10 e 50°, a uma taxa de 1°/min. Com os difratogramas obtidos foi possível determinar o índice de cristalinidade da celulose e da nanocelulose de acordo com a Equação 1, segundo a metodologia proposta por Segal et al. (1959)⁽⁸⁾:

$$I_c = \frac{I(002) - I(am)}{I(002)} * 100\% \text{ Eq.(1)}$$

onde: I_{002} é o valor de intensidade do pico próximo a $2\theta = 22^\circ$, o que representa a cristalinidade do material enquanto I_{am} é a intensidade do halo de difração que representa o material amorfo em $2\theta \sim 18^\circ$ ⁽⁸⁾.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras foi medida através de ensaios de análise termogravimétrica (TGA), realizados em um equipamento da TA Instruments, modelo Q50, a uma taxa de 20°C/min, a partir de 30°C até 800°C, em atmosfera de N₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X (DRX)

As informações estruturais da fibra de bambu e das demais amostras estudadas foram obtidas a partir de análises de DRX (Figura 1) e Tabela 1. Foi determinado também o índice de cristalinidade utilizando a equação 1.

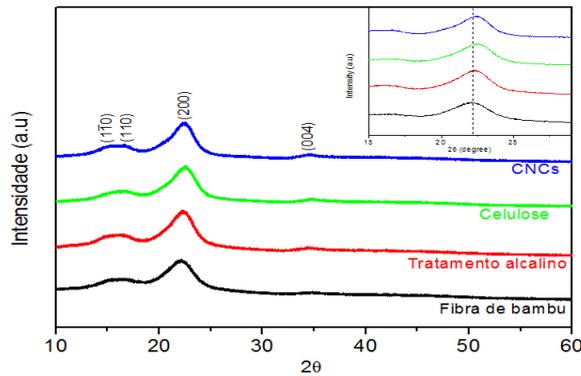


Figura 1: Difração de raios-X da fibra *in natura* de bambu, tratamento alcalino, celulose e CNCs.

O índice de cristalinidade encontrado para a fibra de bambu foi de 47,96%, já para os CNCs o resultado obtido foi de 72,24%. Assim, os resultados indicam que houve uma melhora de aproximadamente 20% da cristalinidade dos CNCs em relação a fibra de bambu, o que indica que houve remoção dos componentes amorfos lignina e hemicelulose⁽⁹⁾.

Analisando a Figura 1 é possível observar a presença de três picos nas amostras estudadas, em torno de aproximadamente 15,94°, 22,30° e 34,56°, que correspondem aos planos cristalográficos de (110), (200) e (004), respectivamente^(10,11). De acordo com a literatura, esses planos cristalográficos revelam o tipo estrutural de amostras CNCs como celulose Iβ^(12,9). O CNC mostrou um padrão de difração a 22,30°, devido à etapa de hidrólise ácida, resultando na alteração da ordem cristalina no plano (200), o que induz a clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, liberando cristalitos individuais^(13,9).

Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 2(a) e (b) mostra os termogramas que representam as curvas de TGA e da derivada da variação de massa (DTG), respectivamente, para fibra de bambu *in natura*, tratamento alcalino, celulose e nanocelulose (CNC).

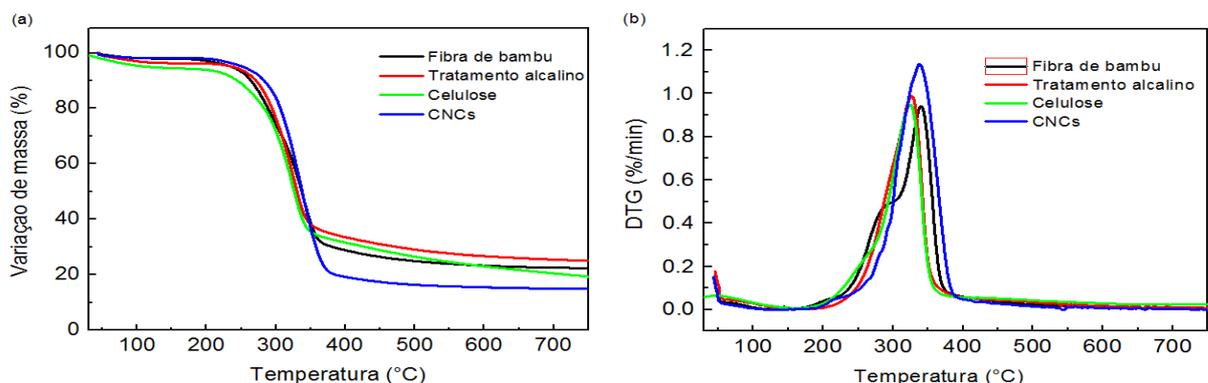


Figura 2(a) - Curvas de TGA da fibra *in natura* de bambu, tratamento alcalino, celulose, CNCs e (b) DTG.

Através da Figura 2 é possível observar que os eventos de perda de massa ocorrem em três regiões, incluindo a região I: 20 – 180 °C, região II: 180 – 360 °C, região III: 360 – 760 °C. Na primeira região, verifica-se uma perda de massa não acentuada para todas as amostras

na faixa de temperatura de 45 a 180 °C, a qual pode ser atribuída a perda de umidade absorvida ou dos resíduos resultantes dos processos de isolamento da nanocelulose⁽¹⁴⁾. Nesta fase, o percentual de perda de massa para ambas as amostras é inferior a 5%⁽¹⁵⁾. A região II da perda de massa pode ser identificada entre 230 - 342°C, que é atribuído à degradação da hemicelulose, lignina e α -celulose. Para esta faixa de temperatura, houve uma perda de 80% do peso da amostra. Este fenômeno pode estar relacionado à despolimerização das cadeias de celulose, desidratação, descarboxilação e decomposição de unidades de glicosilcelulose. Após a remoção da hemicelulose pelos pré-tratamentos químicos há redução da perda massa com o tratamento térmico⁽¹⁶⁾. No caso da fibra de bambu, a região de decomposição para hemicelulose, celulose e lignina foram 200 – 380 °C, 250 – 380 °C e 180 – 800 °C, respectivamente. Então, com o aumento da temperatura, a celulose desidratou-se e despolimerizou-se intensamente, competindo para formar CO, CO₂, H₂O e carvão⁽¹⁴⁾.

A região III da perda de massa pode ser atribuída principalmente à degradação do material devido à decomposição de α - ou L- celulose (360 - 456°C), porém a perda da massa resultante da decomposição da lignina pode ocorrer ao longo de uma ampla faixa de temperatura (200 - 800°C) devido à alta estabilidade dos grupos fenil que coincide com a degradação da lignina e da cera que deixa cinzas como resíduo, gerando produtos de baixo peso molecular⁽¹⁶⁾.

As curvas de DTG mostram que todas as amostras têm um único evento de perda de massa, que está de acordo com o trabalho realizado por Seta⁽¹⁷⁾ e seus colegas de trabalho⁽¹⁷⁾.

CONCLUSÕES

É possível concluir que os nanocristais podem ser produzidos com sucesso a partir da fibra de bambu. Os resultados de DRX mostrou que os CNCs apresentaram cristalinidade substancialmente maior em comparação com as demais etapas de tratamentos químicos. A análise de TGA revelou que a estabilidade térmica dos CNCs é inferior à da celulose.

REFERÊNCIAS

- 1.SILVÉRIO, Hudson Alves et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427-436, 2013.
- 2.RASHEED, Masrat et al. Morphological, chemical and thermal analysis of cellulose nanocrystals extracted from bamboo fibre. **International journal of biological macromolecules**, v. 160, p. 183-191, 2020.
- 3.KIAN, Lau Kia et al. Morphological, physico-chemical, and thermal properties of cellulose nanowhiskers from roselle fibers. **Cellulose**, v. 26, n. 11, p. 6599-6613, 2019.
- 4.RAZALI, Nadlene et al. A study on chemical composition, physical, tensile, morphological, and thermal properties of roselle fibre: Effect of fibre maturity. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1803-1824, 2015.
- 5.ZHANG, Kai et al. Recent development in foodborne nanocellulose: Preparation, properties, and applications in food industry. **Food Bioscience**, v. 44, p. 101410, 2021.
- 6.QIAN, Shaoping et al. Effects of bamboo cellulose nanowhisker content on the morphology, crystallization, mechanical, and thermal properties of PLA matrix biocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 203-209, 2018.
- 7.WIJAYA, Christian J. et al. Optimization of cellulose nanocrystals from bamboo shoots using Response Surface Methodology. **Heliyon**, v. 5, n. 11, p. e02807, 2019.

8. SEGAL, LGJMA et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile research journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.
9. RASHEED, Masrat et al. Morphological, chemical and thermal analysis of cellulose nanocrystals extracted from bamboo fibre. **International journal of biological macromolecules**, v. 160, p. 183-191, 2020.
10. PANDI, Narsimha; SONAWANE, Shirish H.; KISHORE, K. Anand. Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 70, p. 105353, 2021.
11. (B)RASHEED, Masrat et al. Morphological, physicochemical and thermal properties of microcrystalline cellulose (MCC) extracted from bamboo fiber. **Molecules**, v. 25, n. 12, p. 2824, 2020.
12. PEREIRA, Paulo HF et al. Wheat straw hemicelluloses added with cellulose nanocrystals and citric acid. Effect on film physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 317-324, 2017.
13. MOHAMED, Mohamad Azuwa et al. Physicochemical characterization of cellulose nanocrystal and nanoporous self-assembled CNC membrane derived from Ceiba pentandra. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 1892-1902, 2017.
14. LIN, Qiuqin; HUANG, Yuxiang; YU, Wenji. Effects of extraction methods on morphology, structure and properties of bamboo cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 169, p. 113640, 2021.
15. HEMMATI, Farshad et al. Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues. **International journal of biological macromolecules**, v. 120, p. 1216-1224, 2018.
16. DHALI, Kingshuk et al. Isolation and characterization of cellulose nanomaterials from jute bast fibers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106447, 2021.
17. SETA, Frederikus Tunjung et al. Preparation and characterization of high yield cellulose nanocrystals (CNC) derived from ball mill pretreatment and maleic acid hydrolysis. **Carbohydrate polymers**, v. 234, p. 115942, 2020.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF CELLULOSE NANOCRYSTALS DERIVED FROM BAMBOO FIBER

ABSTRACT

This work studied the production of cellulose nanocrystals (CNCs) from bamboo fiber as an alternative approach to the use of wood. The bamboo fiber was subjected to an alkaline treatment, bleaching process and acid hydrolysis with sulfuric acid (H₂SO₄) for an efficient isolation of the acquired CNCs and later different characterizations were carried out using various advanced techniques. The resulting CNCs were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA). The XRD pattern showed a crystallinity index of 72.24% indicating an improvement after chemical treatments. Furthermore, TGA analysis revealed that the thermal stability of CNCs was lower than that of cellulose. In addition, the cellulose nanocrystals obtained have great potential as reinforcing agents for the fabrication of nanocomposites.

Keywords: *bamboo fiber, cellulose nanocrystals, chemical treatment.*