



Danielle Gonzales

# Obtenção de Celulose Whisker a partir de Resíduo Têxtil

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Federal do ABC como parte dos requisitos para a conclusão do Bacharelado em Química.

Santo André, São Paulo, Fevereiro - 2013



Danielle Gonzales

# Obtenção de Celulose Whisker a partir de Resíduo Têxtil

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à Universidade Federal do ABC como parte dos requisitos para a conclusão do Bacharelado em Química.

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Márcia A. Silva Spinacé**

Orientadora

Centro de Ciências Naturais e Humanas – UFABC

Santo André, São Paulo, Fevereiro - 2013

### **Ficha Catalográfica**

Gonzales, Danielle

Obtenção de Celulose Whisker a partir de Resíduo Têxtil. Santo André, 2013. 19 p.

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do ABC. Centro de Ciências Naturais e Humanas.

1. Celulose 2. Hidrólise Ácida 3. Whisker. Universidade Federal do ABC. Centro de Ciências Naturais e Humanas. Obtenção de Celulose Whisker a partir de Resíduo Têxtil.

## **Agradecimento**

Agradeço a Universidade Federal do ABC pela oportunidade de me desenvolver como aluna e ser humano e por me dar todo apoio e subsídios necessários durante esses anos.

A Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Márcia A. Silva Spinacé por me orientar e me desenvolver cientificamente, além de ter me proporcionado crescimento pessoal nesse período.

A meus pais Aurelio e Tania, que tanto amo, por terem me dedicado tempo, amor, carinho e inclusive por terem me ensinado a respeitar as pessoas, e a crescer pessoal e profissionalmente sem passar por cima de valores.

A meu irmão Diego por me dizer poucas palavras, mas suficientes para meu desenvolvimento.

A meu namorado Eduardo que sempre mostrou confiança na minha capacidade e me apoiou em cada momento.

A minha prima Vanessa que amo como irmã e que tanto me faz acreditar em mim mesma.

A meus avós Nelson, Ivone e Maria, que desde criança estiveram presentes em minha vida, me amando e me dando carinho.

A meu avô Antonio, que não está mais presente em corpo, mas com certeza espiritualmente está observando mais essa etapa da minha vida, e sorrindo a cada vitória.

Aos meus amigos Carol, Aila, Daniel, Bruno, Luana, Fernanda Maria e Eliane que desde o início aturaram minhas crises, meus choros, meus desapontamentos, e ainda sim me elogiavam, me diziam para seguir em frente e estiveram comigo na alegria e na tristeza.

Aos técnicos dos laboratórios da universidade pelo apoio e disponibilidade.

## Resumo

A preocupação com os resíduos sólidos é crescente devido ao inadequado descarte dos mesmos. Além disso, vem se expandindo o interesse por matérias-primas provenientes de fontes renováveis, justificado por aspectos ambientais como a redução das fontes de energia e redução de emissão de CO<sub>2</sub>. Consequentemente, têm surgido diversas pesquisas na área de reaproveitamento de resíduos sólidos, e uma delas é o foco desse estudo: a utilização de resíduos têxteis na síntese de celulose whisker. A fibra têxtil é sintetizada a partir de fibra natural de algodão, que contém em sua composição majoritariamente celulose, e baixa quantidade de hemicelulose, lignina, gorduras, proteínas, açúcares e etc. A celulose contida na fibra de algodão apresenta estrutura cristalina I e após tratamento industrial de mercerização (lavagem com hidróxido de sódio para tornar a fibra mais sedosa e resistente) se converte em celulose II que é termodinamicamente mais estável que a celulose I. Neste estudo o resíduo têxtil, que já foi mercerizado, é submetido à hidrólise ácida em diferentes tempos de reação a fim de se obter a celulose whisker (nanofibras celulósicas) que pode ser utilizada em diferentes aplicações. Foram realizadas caracterizações térmicas (DSC e TGA), morfológicas (MEV) espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X, da celulose whisker sintetizada por hidrólise. Através das caracterizações foi possível verificar que quanto menor o tempo de hidrólise ácida, menos grupos sulfato se ligam na cadeia da celulose whisker. Os grupos sulfato agem como catalisadores na degradação da celulose whisker. Consequentemente, a estabilidade térmica da celulose whisker é maior em tempos menores de reação (5, 10 e 5 min.). Os resultados de difração de raios-X corroboram com estes resultados, uma vez que é possível verificar a mudança na estrutura cristalina do material em função do tempo de reação. As medidas de FTIR confirmam a presença de picos semelhantes aos da nanocelulose II encontrados na literatura, não apresentando bandas típicas de hemicelulose e indicando apenas a presença de celulose.

## **Abstract**

Nowadays is increasing the concern about the solids residues due the problems caused by your wrong mode of discarding or by the discarding of solids residues without necessary treatments. Moreover the interest by feedstocks from renewable resources has been expanding, and this expansion is justified by environmental aspects as the reduction of energy resources and reduction of emission about CO<sub>2</sub>. Consequently there has been much research in the area of recycling solid residues, and one these areas is the focus in this study: the use of textiles residues on the synthesis of cellulose whisker. The textile fiber is synthesized from natural cotton fiber, and this contain in its composition mostly cellulose, and is in smaller proportions hemicelluloses, lignin, fat, protein, sugar and etc. The cellulose contained in the cotton fiber shows the crystalline structure I, and after mercerization, that is an industrial treatment (washing with sodium hydroxide to make the fiber most silky and resistant) is converted in cellulose II, that is a form most thermodynamically stably that the cellulose I. In this work the textile residue already was mercerized and is submitted for acid hydrolysis in various reaction times to obtain the cellulose whisker (cellulosic nanofibers) that can be used in a lot of applications. In the cellulose whisker synthesized by hydrolysis were made thermal characterizations (DSC and TGA) and morphological characterizations (MEV, FTIR, DRX). Through of characterizations was possible to verify that as shorter the time of acid hydrolysis, less sulfate groups will be contained on cellulose. The sulfate groups act as a catalyst in degradation of the product. The thermal stability of nanocelulose obtained in 5min and 10min is biggest if compare with the sample hydrolyzed in longer time, because the quantity of sulfate groups in the samples of longer time is biggest than in the other. The results of X-Ray Diffraction are in agreement with these results since it is possible to verify the change on crystalline structure of material in function of reaction time. The measures of FTIR confirm the presence of similar peaks o f nanocelulose II, found in literature, that don't present typical bands of hemicelluloses and show only the presence of cellulose.

## SUMÁRIO

|                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                      | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJETIVOS .....</b>                                       | <b>2</b>  |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                            | <b>2</b>  |
| 3.1. Fibras Naturais .....                                      | 2         |
| 3.2. Celulose.....                                              | 4         |
| 3.3. Nanotecnologia.....                                        | 6         |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                             | <b>7</b>  |
| 4.1. Materiais .....                                            | 7         |
| 4.2. Metodologia .....                                          | 7         |
| 4.2.1. Extração da CW .....                                     | 7         |
| 4.2.2. Caracterização da CW.....                                | 7         |
| 4.2.2.1 Propriedades térmicas (DSC e TGA) .....                 | 8         |
| 4.2.2.2. Difração de Raios-X (DRX) .....                        | 8         |
| 4.2.2.3. Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR) ..... | 8         |
| 4.2.2.4. Análise Morfológica (MEV e AFM) .....                  | 8         |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                          | <b>8</b>  |
| 5.1. Extração da Nanocelulose.....                              | 8         |
| 5.2. Caracterização da Nanocelulose .....                       | 10        |
| 5.2.1. Propriedades Térmicas (DSC e TGA).....                   | 11        |
| 5.2.2. Difração de Raios-X (DRX) .....                          | 13        |
| 5.2.3. Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR) .....   | 14        |
| 5.2.4. Análise Morfológica (MEV e AFM) .....                    | 15        |
| <b>6. CONCLUSÃO .....</b>                                       | <b>16</b> |
| <b>7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....</b>                        | <b>17</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Entre as preocupações mundiais atuais há o foco nos resíduos sólidos, devido ao impacto que podem causar ao meio ambiente. Crescem também os estudos e pesquisas de matérias-primas renováveis visando a redução e emissão de CO<sub>2</sub> e gastos de energia, entre outros problemas ambientais causados pelo uso incessante de matérias-primas não renováveis, e/ou pela falta de reaproveitamento de materiais.

O setor têxtil utiliza o algodão para confeccionar fios, tecidos, roupas, etc., por ser a mais importante fibra têxtil. Contudo uma grande dúvida do setor têxtil é onde e como destinar seus resíduos. Muitas vezes o descarte transcorre de forma indevida por imperícia, imprudência, ou falta de conhecimento. Isto pode ser verificado através de entrevista com um dono de pequena confecção o qual declarou que queima cerca de 15 kg / semana de retalho, pois na sua cidade a coleta de lixo não aceita resíduo têxtil <sup>[1]</sup>. Outra reportagem relata que os geradores do material confirmam que seus resíduos são queimados ou despejados nas margens da rodovia <sup>[2]</sup>.

A celulose é o polímero renovável mais abundante na natureza, portanto as fibras celulósicas especialmente as de algodão representam parte importante do uso de fibras no mundo <sup>[3,4]</sup>. O uso de fibras lignocelulósicas com dimensões nanométricas vem crescendo no mundo, para aplicações nas áreas: automobilística, aeronáutica, células combustíveis, filtragem de gases e líquidos, reforços em materiais compósitos, aplicação biomédica, etc <sup>[5]</sup>.

Na década de 50, Rånby relatou a possível obtenção de suspensões coloidais de celulose através de hidrólise controlada utilizando ácido sulfúrico <sup>[6]</sup>, formando a chamada Celulose Whisker (CW) que apresenta dimensões nanométricas. Os nanocristais de celulose têm ótimas propriedades físicas e químicas, além de ser um material sustentável, devido à sua abundância e ao fato de ser renovável. Os nanocristais de celulose têm sido objeto de pesquisa para reforços em nanocompósitos, por seu baixo custo (comparada aos nanotubos de carbono), alta disponibilidade, baixo peso, dimensão nanométrica e resistência <sup>[6]</sup>. A CW também apresenta vantagens relacionadas à sua biocompatibilidade, fácil modificação química, o que aumenta suas possibilidades de aplicação, e também às elevadas propriedades mecânicas <sup>[7]</sup>.

A CW pode ser obtida através de hidrólise em meio ácido ou básico; na reação em meio ácido podem ser usados o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl <sup>[8]</sup>. Na hidrólise ácida ocorre a extração das



regiões amorfas da celulose, resultando na CW com regiões altamente cristalinas com organização estrutural definida conferindo um pequeno número de defeitos o que resulta em alta resistência e módulo de Young <sup>[9,10]</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo deste trabalho de conclusão de curso foi estudar a extração da CW em meio ácido (com ácido sulfúrico) a partir de resíduos têxteis, já que não havia na literatura nenhum trabalho utilizando resíduos têxteis. A seguir caracterizar a CW obtida através de propriedades térmicas e morfológicas visando averiguar a possibilidade de sua utilização como fase dispersa nanocompósitos poliméricas, agregando valor ao resíduo têxtil.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis é interessante devido a aspectos ambientais, tais como redução de gasto de energia e redução da emissão de CO<sub>2</sub>. Vários processos agroindustriais geram resíduos como: casca de arroz, bagaço e palha de cana, palha de soja, sabugo de milho e o algodão na fiação de fibras têxteis. Uma alternativa para esses resíduos é usá-los como matéria-prima na produção de CW a qual pode ser utilizada como fase dispersa em compósitos poliméricos <sup>[11,12]</sup>. Esta aplicação contribui para a destinação ambientalmente adequada de resíduos agroindustriais, além de agregar valor a estes resíduos.

### **3.1. Fibras Naturais**

As fibras naturais são compostas principalmente de celulose (40 – 60 %) e hemicelulose (20 – 40 %), e geralmente são unidas por lignina (10 – 25 %); há também outros componentes em baixas proporções como óleos, resina, amido e colorantes <sup>[13]</sup>.

A celulose é um polímero linear composto por até 15 mil unidades repetitivas de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\beta(1\rightarrow4)$ , e compõe a parede celular das plantas. As condições climáticas, idade e processos de digestão influenciam na composição química das fibras <sup>[14]</sup>. A hemicelulose se difere da celulose por ser formada de diversos polissacarídeos de estruturas diferentes, dentre eles xiloses, glicoses, manoses e outras pentoses e hexoses <sup>[15]</sup>. A

lignina é uma macromolécula amorfa de fenil-propano com uma variedade de grupos funcionais, e atua como um “adesivo” entre as células <sup>[5]</sup>.

As fibras naturais podem ser classificadas em liberianas, de folhagem e de semente:

a) *Fibras liberianas* (ex. linho, cânhamo, juta e rami): Consiste do material extraído do tronco de árvores, dentro do tronco há uma série de feixes de fibras (fibrilas) compostos de microfibrilas e as microfibrilas são por sua vez constituídas de moléculas de celulose, Fig. 1.

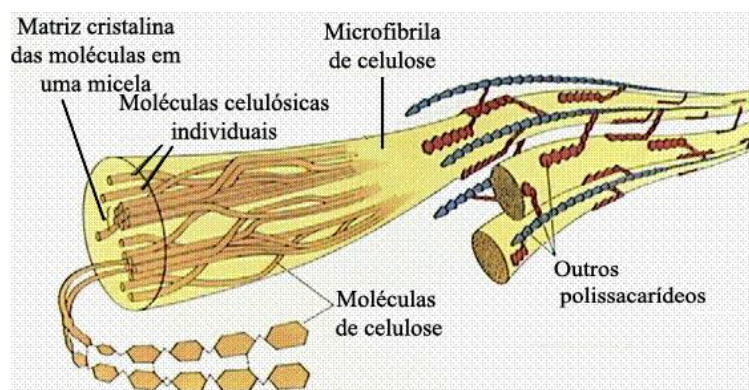


Figura 1: Estrutura unitária de microfibrila celulósica <sup>[16]</sup>.

b) *Fibras de folhagem* (ex. sisal, bananeira e palma): Constitui-se de fibras mais grossas que as liberianas. Suas aplicações incluem cordas e tecidos grossos, devido principalmente a sua rigidez relativamente alta.

c) *Fibras de semente* (ex. côco, algodão e paina): O algodão é a fibra de semente mais comum, e muito utilizada em indústrias têxteis <sup>[13]</sup>.

Como já descrito anteriormente as fibras naturais são compostas por microfibrilas cristalinas de celulose (MCC) que são unidas por polissacarídeos, lignina e pectina. A parede primária é constituída de 9 a 25 % de MCC, de 25 a 50 % de hemicelulose e de 10 a 35 % de pectina, Figura 2.

A parede secundária contém de 60 a 80 % de celulose <sup>[7]</sup>. É na camada S2 da Figura 2 que se encontram as macrofibrilas, compostas por microfibrilas, contendo regiões amorfas e cristalinas <sup>[17]</sup>.

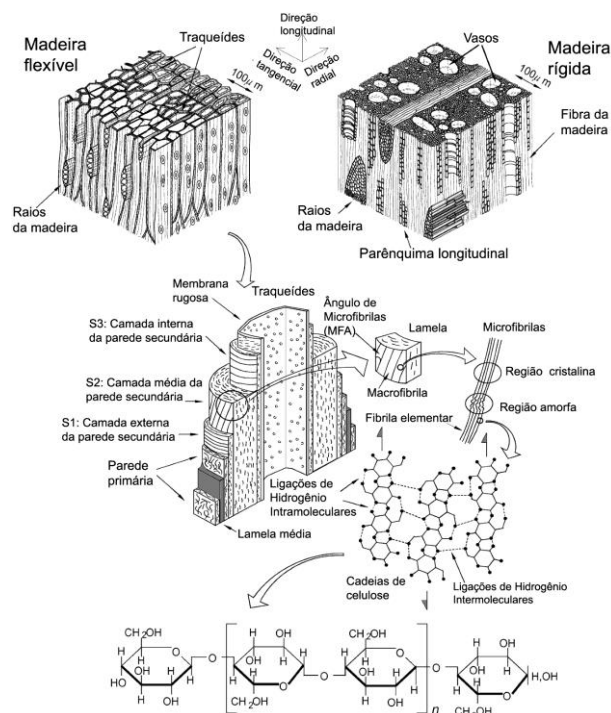


Figura 2: Estrutura celular de madeira flexível e madeira rígida, e estrutura esquemática de vários elementos que compõem a parede celular dos traqueídes <sup>[17]</sup>.

### 3.2. Celulose

A celulose é um polímero natural constituído de longas células fibrosas, onde suas principais propriedades são: força e rigidez. Ela é atualmente o recurso polimérico renovável mais abundante, entretanto apenas pequena porcentagem da mesma é utilizada <sup>[13]</sup>. A celulose é obtida a partir da reação de esterificação de “n” monômeros de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) cuja fórmula geral da celulose é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , Figura 3.

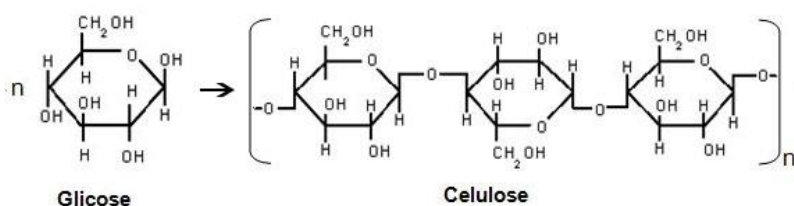
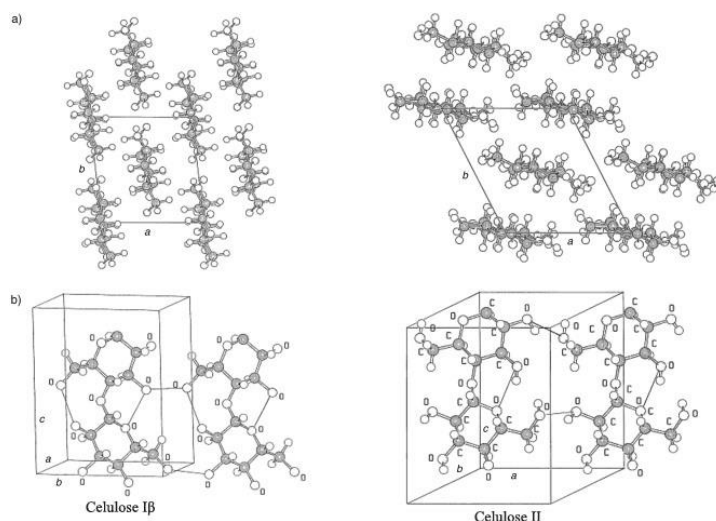


Figura 3: Estrutura molecular da glicose e estrutura molecular da celulose <sup>[18]</sup>.

A sua estrutura é constituída de região cristalina, caracterizada pelos arranjos ordenados tridimensionais das moléculas, e região amorfa, caracterizada pela falta de organização molecular e empacotamento desordenado, sendo mais susceptível a solventes químicos <sup>[13]</sup>.

A celulose nativa apresenta duas estruturas cristalinas da celulose I ( $I\alpha$  e  $I\beta$ ) e a razão entre elas ( $I\alpha/I\beta$ ) depende da sua origem. A celulose também pode apresentar outras

estruturas cristalinas como celulose II, III e IV, porém a celulose II é a estrutura de maior estabilidade termodinâmica. A celulose I pode ser convertida à celulose II através de um processo irreversível chamado mercerização (lavagem com solução de hidróxido de sódio). O arranjo estrutural da celulose II constitui-se de um cristal monoclinico com duas cadeias antiparalelas na célula unitária, Figura 4 <sup>[19]</sup>.



*Figura 4: Representação das estruturas cristalinas de Celulose I $\beta$  e Celulose II <sup>[20]</sup>.*

A celulose está presente em fibras liberianas, de folhagem e de semente. Nas plantas a celulose é abundante, garantindo-lhes sustentação e rigidez. No âmbito industrial a celulose é muito utilizada como base para fabricação de papel, na indústria têxtil, ou em outros ramos como de vernizes, plásticos, etc.

Em escala nanométrica a celulose pode ser obtida a partir de hidrólise ácida, streaming e biossíntese. Segundo literatura <sup>[21,22]</sup> a hidrólise ácida pode ser realizada com ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou uma mistura dos dois. A CW obtida a partir da hidrólise com HCl apresenta um aumento da estabilidade térmica <sup>[8,21,22]</sup>, porém os íons cloreto que são solúveis em água, são facilmente eliminados pelas sucessivas lavagens necessárias no processo. Isso causa a perda de força eletrostática dos íons que repelem as cadeias, resultando em uma agregação das cadeias da CW dificultando sua dispersão em compósitos poliméricos. A CW obtida a partir da hidrólise com ácido sulfúrico possui uma estabilidade térmica reduzida, pois o ácido age como catalisador na degradação da celulose. No entanto, após sucessivas lavagens ainda é mantida uma pequena quantidade de grupos sulfato na cadeia de CW os quais favorecem menor agregação das cadeias de CW comparado à hidrólise com HCl.

### 3.3. Nanotecnologia

A nanotecnologia é definida como a tecnologia que estuda, observa e modifica estruturas em escala manométrica, ela oferece oportunidade de desenvolvimento e melhoria nas propriedades físicas, químicas e biológicas dos materiais <sup>[23,24,25]</sup>.

Com o avanço do desenvolvimento tecnológico, aumentou-se a exigência de materiais com propriedades superiores <sup>[23]</sup>, o que levou ao desenvolvimento de materiais *compósitos* que são materiais multifásicos obtidos artificialmente constituídos de duas ou mais fases. Os compósitos são constituídos geralmente por duas fases: a) a contínua é denominada de matriz e esta envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. A matriz que pode ser constituída por um metal, um polímero ou cerâmica, é responsável pela aparência do compósito e por suas características superficiais. A fase dispersa pode ter várias funções como estrutural, de barreira, de condutividade térmica, etc. Ela é classificada de acordo com sua forma em: particuladas (cargas) ou fibrosas.

A utilização de fase dispersa nanoestruturado quando ocorre uma eficiente interação entre as fases, promove uma melhora nas propriedades comparado aos compósitos tradicionais, além de utilizar uma menor quantidade de fase dispersa (< 5 % em massa). Estes compósitos denominados "nanocompósitos" podem apresentar forte interação entre as fases devido à grande área superficial dos compostos usados como fase dispersa; aumento da rigidez sem perda da tenacidade; aumento da temperatura de distorção térmica; aumento da resistência ao impacto; redução da inflamabilidade podendo atuar como aditivo antichama com a vantagem de ser isento de halogênios; melhora das propriedades de barreira; transparência óptica para polímeros vítreos reforçados; efeito de nucleação, etc <sup>[5,26]</sup>.

Uma alternativa de fase dispersa nanoestruturada é a CW que é um material inovador. O Conselho Nacional de Ciências e Pesquisa de Engenharia do Canadá identificou várias áreas de produtos para os quais a CW poderia ser aplicada como fase dispersa em nanocompósitos: materiais de construção avançada, aditivos para tintas, cosméticos, revestimentos anti-bacterianos, dentes e reparação de tecidos moles, revestimento de peças de automóveis e aeronaves, compósitos reforçados com fibras, espumas para interior de automóveis, etc <sup>[27]</sup>.

Do ponto de vista econômico o uso da CW como fase dispersa em nanocompósitos poliméricos agrega valor à uma material que é rejeito industrial, a qual se torna uma matéria-

prima de baixo custo e renovável. Do ponto de vista ambiental o uso da CW é uma solução para as indústrias que não sabem como descartar resíduos têxteis <sup>[11]</sup>.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Materiais**

Foram utilizados resíduos de fibra têxtil, Figura 5, fornecidos por uma indústria situada na região de Itupeva – SP, Ácido Sulfúrico (P.A, Carlo Erba, 96%), Etanol (P.A., Vetec). Membrana de diálise (INLAB, 33 x 21 x 300 mm).



*Figura 5: Resíduos de fibra têxtil provenientes do processo de fiação.*

### **4.2. Metodologia**

#### **4.2.1.Extração da CW**

As fibras de celulose de resíduo têxtil (CRT) foram tratadas em solução aquosa de ácido sulfúrico 61 e 64 % em massa, à temperaturas entre 39 e 45 °C variando-se o tempo de reação de 5 min à 4 h sob agitação. Quando foi atingido o tempo de reação, a reação foi interrompida com adição de um volume de 500 mL de água gelada. Em todas as etapas à seguir o material é mantido à uma temperatura de ~ 5 °C.

As soluções resultantes foram lavadas com água deionizada através de centrifugação, até que o pH do sobrenadante estivesse entre 5 e 7. O material concentrado durante a centrifugação foi retirado com auxílio de uma pipeta e colocado em uma membrana de diálise a qual foi deixada em água deionizada até pH = 7. Após a diálise a suspensão obtida foi armazenada em geladeira. Parte da suspensão foi seca em temperatura ambiente e posteriormente triturada em almofariz de quartzo.

#### **4.2.2.Caracterização da CW**

Foram realizadas caracterizações morfológicas (Microscopia Eletrônica de Varredura MEV, de microscopia de força atômica e tunelamento (AFM), térmicas (análise diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da CW.

#### **4.2.2.1 Propriedades térmicas (DSC e TGA)**

As medidas de DSC (TA Analysis, Modelo Q200) foram realizadas sob fluxo de Ar de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de  $-50$  a  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , utilizando-se cerca de  $10 \text{ mg}$  de amostra. As medidas de TGA (TA Analysis, Modelo Q500) foram realizadas na faixa de temperatura de  $25$  a  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de Ar de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , com rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

#### **4.2.2.2. Difração de Raios-X (DRX)**

As medidas de DRX foram realizadas em um equipamento Rigaku, Modelo Miniflex II usando os parâmetros de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ nm}$ ) em  $30 \text{ kV}$  e  $15 \text{ mA}$ . A radiação liberada foi detectada na faixa de  $2\theta = 5^{\circ} - 40^{\circ}$  à uma velocidade de  $2^{\circ}/\text{min}$ .

#### **4.2.2.3. Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR)**

As medidas de FTIR (Bomem, MB-100 Series) foram realizadas a partir de pastilhas de KBr de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , resolução  $4 \text{ cm}^{-1}$  e  $16$  varreduras. A mistura de KBr e fibras foi seca em estufa por  $1 \text{ h}$  a  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e as pastilhas foram preparadas no momento da medida.

#### **4.2.2.4. Análise Morfológica (MEV e AFM)**

A morfologia superficial da CW foi analisada por MEV (Jeol, Modelo JMS-6701F). Depositou-se uma fina camada de ouro sobre o material com metalizador (Bal-Tec, Mult Coating System MED020); e os ensaios foram realizados com  $2 \text{ kV}$  de aceleração.

A morfologia superficial da CW foi também analisada através de AFM (Agilent, Modelo Series 5500 AFM/SPM – Microscopy). Utilizou-se um substrato de vidro onde se depositou o material de concentração  $0,01 \text{ } \%$ . Antes da deposição, a suspensão foi mantida  $15 \text{ min}$  em ultrassom visando a desagregação das fibras.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Extração da Nanocelulose**

Foram realizadas  $5$  reações de hidrólise em diferentes condições a fim de avaliar o rendimento e as propriedades do produto final, Tabela 1.

Tabela 1: Condições das reações de hidrólise. Em todas as reações foi utilizado ácido sulfúrico com concentração de 64 % em massa.

| Reação   | Massa de CRT<br>(g) | Temperatura<br>(° C) | Rendimento<br>(%) | tempo<br>(min)         |
|----------|---------------------|----------------------|-------------------|------------------------|
| <b>1</b> | 6.59                | 45                   | 30.42 (60min)     | 30, 60, 120 e 240      |
| <b>2</b> | 6.09                | 42                   | -                 | 30                     |
| <b>3</b> | 15.06               | 41                   | 41.81             | 30                     |
| <b>4</b> | 15.01               | 42                   | -                 | 5, 10, 15, 20, 25 e 30 |
| <b>5</b> | 14.59               | 39                   | -                 | 5, 15 e 30             |

Na primeira reação observou-se que em 60 min de hidrólise formou-se uma suspensão amarelada, podendo indicar a degradação da CW que tem coloração final branca. Foram realizadas outras reações de hidrólise a fim de melhorar as condições de tempo e temperatura de reação, Tabela 1. Na reação 5 além das modificações descritas na Tabela 1, a CRT foi lavada 3 vezes com água deionizada, e seca à 70° C.

A Figura 6a mostra a CRT em solução antes da reação 5. A dissolução foi realizada em meio ácido (solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% em massa, 100mL para cada 6g de fibra), usando banho de gelo a fim de evitar o início da reação.

Nas reações 2 e 3 diminuiu-se a temperatura em 3 e 4 °C e manteve-se o tempo de reação. No final da reação, adicionou-se água gelada e foi observada a formação de uma suspensão coloidal branca e um aumento da viscosidade da suspensão. A fim de verificar se o tempo de reação poderia ser diminuído realizou-se a reação 4 e coletou-se amostras a partir de 5 min, com intervalos de 5 min, até completar 30 min de reação.

Na reação 4 foi verificado que as seguintes condições: o tempo de 5 min à 42° C com solução de ácido sulfúrico a 64% em massa é suficiente para que ocorra a reação de hidrólise. Este tempo de reação é pequeno se comparado aos trabalhos descritos na literatura <sup>[21,22,28]</sup>, que reportam tempo de reação em torno de 30 – 60 min, nas mesmas condições de reação.



Este resultado pode estar relacionado ao fato da CRT já ter passado pelo processo de mercerização, o que acelera a reação de hidrólise da fase amorfa.

Apesar da diferença de temperatura de hidrólise entre as reações ser mínima, nesse processo a variação é suficiente para interferir no rendimento final.

A Figura 6 b mostra as suspensões formadas após a Reação 5, a qual retirou-se alíquotas em 5, 15 e 30 min de hidrólise.

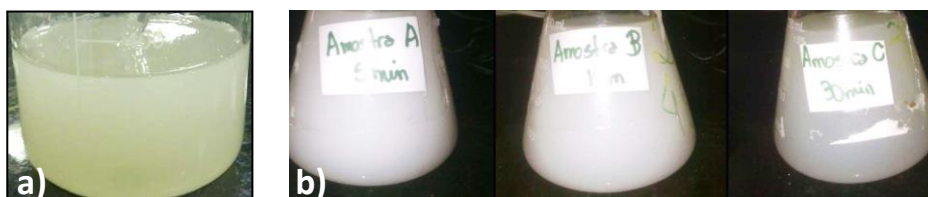


Figura 6: a) CRT em solução ácida, antes da reação 5, b) suspensões com tempo de reação de 5, 15 e 30 min da reação 5.

Após diálise e centrifugação das amostras de 5 e 15 min (Reação 5) o centrifugado foi diluído em água deionizada gelada até completar o volume de 50 mL, e visando estimar o rendimento da reação, retirou-se 1 mL das suspensões de 5 e 15 min previamente homogeneizada e estas foram secas em estufa convencional à ~ 100 °C e posteriormente pesadas em balança analítica, Tabela 2.

Tabela 2: Massa encontrada nas amostras de reação de 5 e 10 min (reação 5).

| Tempo de reação<br>(min) | Massa em 1mL de<br>solução (g) | Massa estimada (g)<br>em 50mL | Rendimento parcial<br>estimado (%) |
|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 5                        | 0,0157                         | 0,78                          | 5,38                               |
| 15                       | 0,0054                         | 0,27                          | 1,85                               |

Para a amostra de 15 min de reação ocorreu uma perda considerável de produto no momento da diálise, causando um erro de rendimento, não é possível comparar os resultados. Foi observada uma diferença de coloração das suspensões, Figura 6 b, onde a amostra de 5 min de reação apresentou coloração mais branca e aspecto mais denso, podendo indicar um maior rendimento. O rendimento da amostra de 30 min de reação (Reação 5) não foi calculado.

## 5.2. Caracterização da Nanocelulose

A caracterização foi realizada nas amostras obtidas das reações de hidrólise 1 e 4, onde as condições eram diferentes. Não foi possível realizar caracterização de todas as amostras porque nem todas obtiveram produto suficiente para as análises.

### 5.2.1. Propriedades Térmicas (DSC e TGA)

A Figura 7 mostra as medidas de DSC para a CW obtida da reação 4, para os tempos de reação de 5, 10 e 15 min.

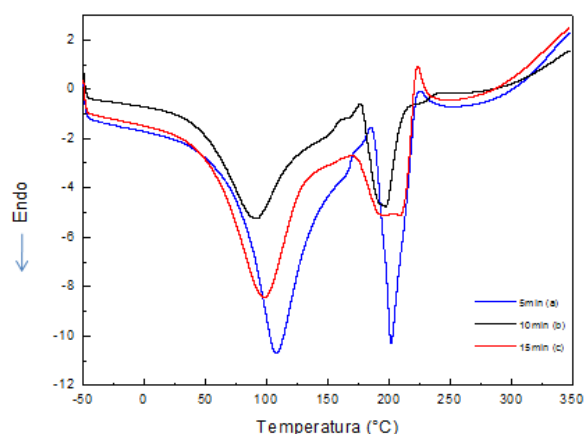


Figura 7: Curvas de DSC das CW obtidas da reação 4, em 5, 10 e 15 min de reação.

As CWs obtidas nas reações com os tempos de 5, 10 e 15 min apresentam um pico endotérmico em 107, 90 e 97° C, respectivamente. Este primeiro pico é atribuído à desidratação da CW, pois, como é possível verificar, ele está presente nas três amostras próximo a 100° C (temperatura de ebulição da água). Além disso, ele não é um pico bem definido, indicando que a desidratação da amostra acontece em processo lento, ou seja, em uma larga faixa de temperatura.

O segundo pico endotérmico está relacionado à temperatura de degradação da CW e para as amostras obtidas em 5, 10 e 15 min de reação ele aparece em 201, 197 e 209 °C, respectivamente. O pico bem definido da CW obtida na reação de 5 min mostra que sua degradação ocorre em faixa estreita de temperatura, diferente das CW obtidas em 10 e 15 min. Isso pode ter relação com a pureza das amostras, pois quanto maior a pureza de uma amostra, mais definido é sua temperatura de degradação. Nas outras amostras a presença de grupos sulfato pode estar relacionada ao perfil do pico endotérmico.

A Figura 8 a apresenta as curvas de TGA das amostras de CRT, e de CW obtida em tempos de 5, 10 e 15 min da reação 4, e a Figura 8 b apresenta as curvas da 1ª derivada da massa (DTG) em função da temperatura.

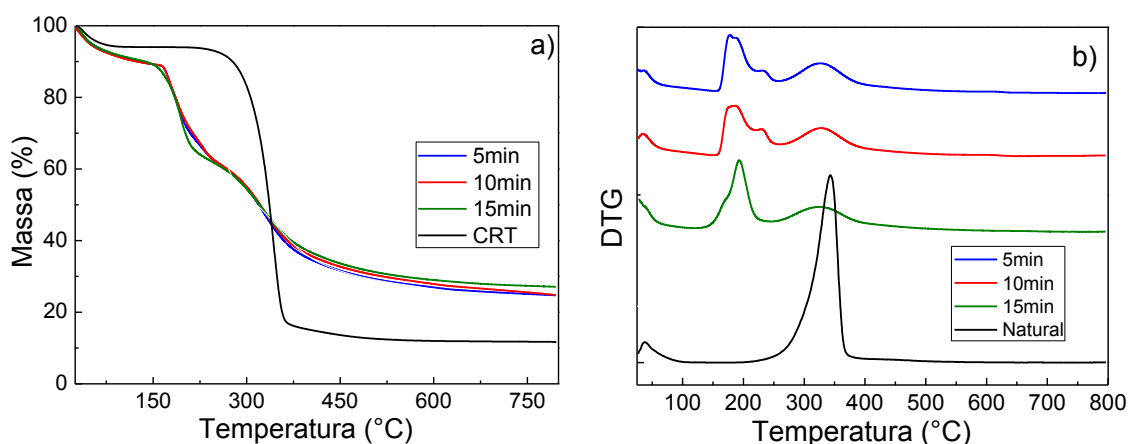


Figura 8: (a) Curvas de TGA e (b) Curvas de DTG da CRT e das amostras de CW hidrolisadas na reação 4.

Observando os dados obtidos na curva do TGA, Figura 8 a, verifica-se que todas as amostras apresentaram pequena perda de massa entre 50 ~ 100 °C relacionadas ao teor de umidade. As amostras com tempo de reação de 5 e 10 min apresentam perfis de temperatura bem próximos, já a amostra com 15 min de reação apresenta perfil um pouco diferente. As amostras com 5 e 10 min de reação começam a ter perda de massa significativa entre 130 e 150 °C, a amostra com 15 min de reação começa a ter perda significativa de massa em 170 °C.

Analisando as curvas de DTG sabe-se que os máximos dos picos estão relacionados à temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima, e nas amostras de 5 e 10 min os picos aparecem em valores de temperatura em torno de 170 °C, e na amostra de 15 min ele aparece em valores de temperatura em torno de 190 °C.

Enquanto a CRT apresenta apenas um processo de degradação (indicado por apenas um pico) a CW apresenta de três processos em diferentes temperaturas, relacionados aos diferentes processos de perda de massa. O pico onde a velocidade de perda de massa é máximo para a CRT ocorre em 350° C (Fig.8 b), cujo processo de degradação está relacionado à despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas, formando então resíduos carbonizados <sup>[8]</sup>.

Nas curvas de DTG cada pico encontrado delimita uma área proporcional à variação de massa sofrida pela amostra na faixa de temperatura indicada. Na Figura 8 b notam-se três

picos em todas as curvas das CWs, indicando que a degradação da CW ocorre em três etapas. Comparando as curvas de DTG para as amostras de CW obtidas nos três tempos de reação, a curva relacionada à reação de 15 min tem o seu primeiro pico em temperatura inferior às outras, o que demonstra o seu início de processo de degradação em menor temperatura, indicando uma menor estabilidade térmica. Porém, esse pico (reação de 15 min) é mais acentuado e de menor extensão, indicando uma menor perda de massa naquela faixa de temperatura.

Os grupos sulfatos introduzidos na cadeia da CW durante a reação de hidrólise com o ácido sulfúrico atuam como catalisador nas reações de degradação térmica e causa a diminuição da estabilidade térmica da CW [21,22].

As amostras de CWs apresentam 3 picos na curva de DTG em função da temperatura (Fig. 8 b) que podem estar relacionados aos diferentes graus de sulfatação das cadeias de CW. O grau de sulfatação da CW é proporcional ao tempo de reação de hidrólise [8], e como dito anteriormente o ácido sulfúrico age como catalisador da degradação do produto. Baseado nisso, os picos que ocorrem em menores temperaturas estão relacionados às CW com maior grau de sulfatação, ou seja, são relacionados às regiões da cadeia de CW que ficaram mais tempo em contato com o ácido sulfúrico e que se degradam com menor temperatura, enquanto os picos que ocorrem em temperaturas maiores estão relacionados às CW menos sulfatadas, ou, que não entraram em contato com ácido sulfúrico.

### 5.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 9a e 9b apresentam os difratogramas da CRT e das CWs obtidas nas reações 1 e 4.

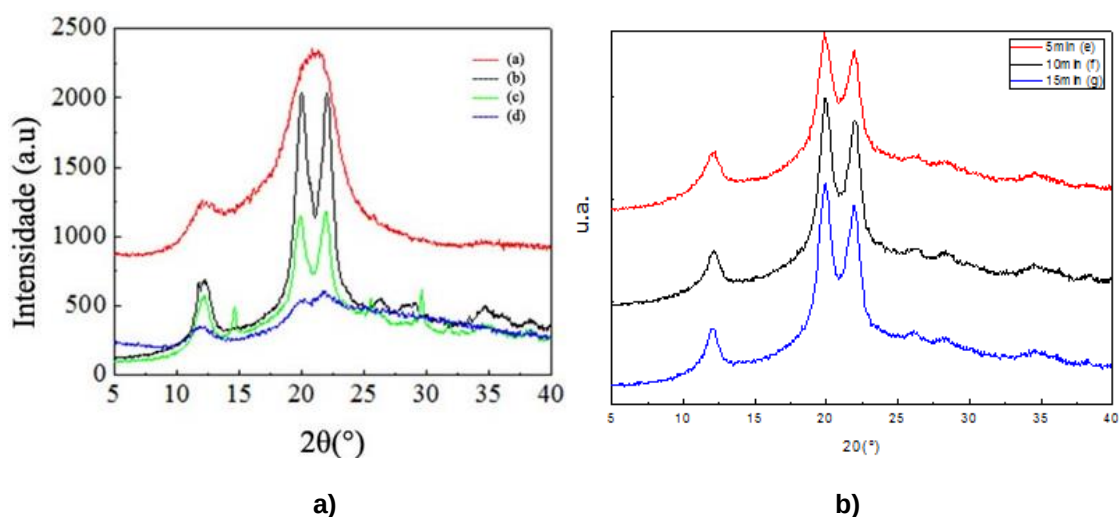


Figura 9: a) Difratomogramas em diferentes tempos de hidrólise: (a) CRT, (b) 30 min, (c) 2 h e (c) 4 h da reação 1; b) (e) 5 min (f) 10 min e (g) 15 min da reação 4.

A CRT sem tratamento, (a) Figura 9a, apresenta um pico de difração em  $2\theta = 20,3^\circ$  e um pico arredondado em torno de  $2\theta = 12^\circ$ , que são característicos dos planos de rede (10 $\bar{1}$ ) e (101) da celulose II, indicando que a CRT corresponde à celulose II. Foram observados três picos para as CWs, (Fig. 9a) em  $2\theta = 12,5^\circ$ ;  $20,3^\circ$  e  $22^\circ$  que são característicos de cristais polimorfos de celulose II, porém para as amostras obtidas das reações de 2 e 4 h os picos apresentaram menor atenuação. Após 2 h de reação aparentemente ocorre a degradação da CW, pois os picos característicos da celulose II diminuem drasticamente.

Nas amostras de CWs obtidas em tempos de reação de 5, 10 e 15 min. (Fig. 9 b) também foram observados os três picos em  $2\theta = 12^\circ$ ;  $19,8^\circ$  e  $22^\circ$  que são característicos dos cristais polimorfos de celulose II, sendo bem definidos e intensos. Esses dados indicam um provável aumento do grau de cristalinidade, que está relacionado com a remoção das regiões amorfas da CRT.

Com isso realizou-se os cálculos do grau de cristalinidade através do método da deconvolução dos picos nos difratogramas, e com base nas áreas dos picos cristalinos e amorfo, obtidas por meio do Software Fitik® (Eq. 1).

$$\text{Cristalinidade (\%)} = [1 - (\text{Área do pico amorfo} \div \text{área total})] \times 100 \quad (1)$$

Obteve-se então os seguintes resultados que comprovaram o aumento do grau de cristalinidade entre as amostras de 5 e 10 min, já que a de 15 min manteve a mesma porcentagem de cristalinidade: 5 min = 93,6%; 10 min = 95,0%; 15 min = 95,0 %.

### 5.2.3. Espectroscopia na região de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das diferentes CW são apresentados na Figura 10. As bandas de absorção FTIR de grupos químicos característicos de componentes de fibras lignocelulósicas são compostas por celulose, hemicelulose e lignina. Esses componentes são em sua maioria constituídos por alquenos, grupos aromáticos e diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, como éster, cetona e álcool. As absorções correspondentes a esses grupos são observados nas regiões:  $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$  atribuída aos grupos OH,  $1776 - 1715 \text{ cm}^{-1}$ ,

atribuída aos grupos C = O;  $1270\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos grupos C-O-C;  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$  atribuído aos grupos C-O(H) <sup>[29]</sup>.

A hemicelulose é constituída de vários polissacarídeos, cujas absorções em:  $1078\text{ cm}^{-1}$  é relacionada à galactose,  $1070\text{ cm}^{-1}$  é relacionada à manose e  $1035\text{ cm}^{-1}$  relacionada à glicose. Observa-se no espectro a absorção em  $1070\text{ cm}^{-1}$  indicando a presença do polissacarídeo manose, portanto indica que existe hemicelulose na CW obtida.

A banda na região de  $3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos grupos OH na estrutura da celulose,  $2900 - 2750\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento das ligações de C-H de hidrocarbonetos saturados e  $1740\text{ cm}^{-1}$  às ligações C=O dos ésteres ou ácidos carboxílicos.

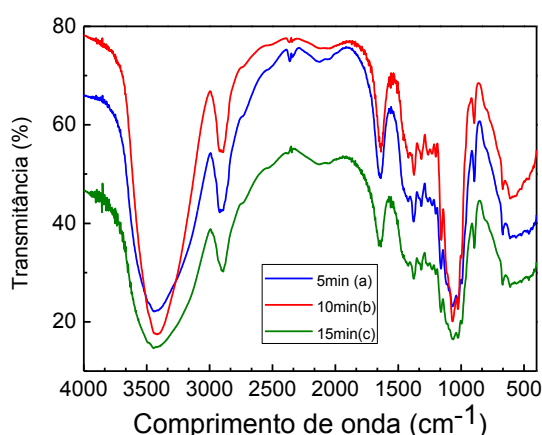


Figura 10: Espectros de FTIR da CW da Reação 4.

Os espectros das CWs, Figura 10, são semelhantes aos encontrados nas literaturas <sup>[6]</sup> os quais são atribuídos à nanocelulose II o que corrobora com os resultados de DRX.

#### 5.2.4. Análise Morfológica (MEV e AFM)

A seguir apresentam-se imagens de MEV tanto da CRT, Figura 11 a), quanto da CW obtida na reação 1, por 30 min., Figura 11 b).

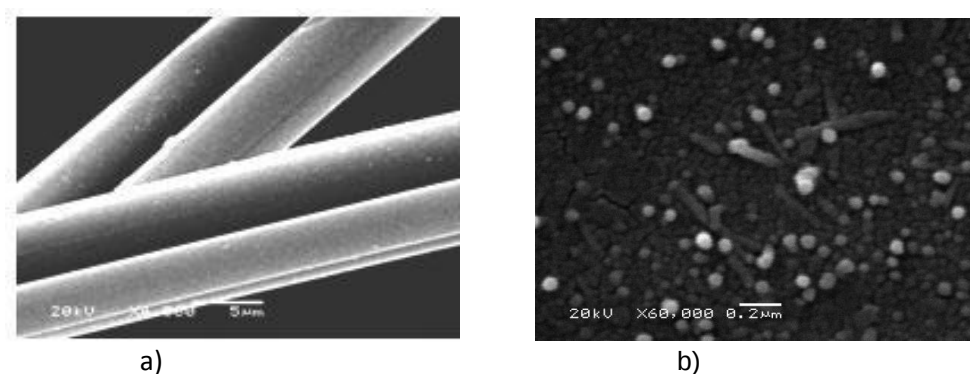
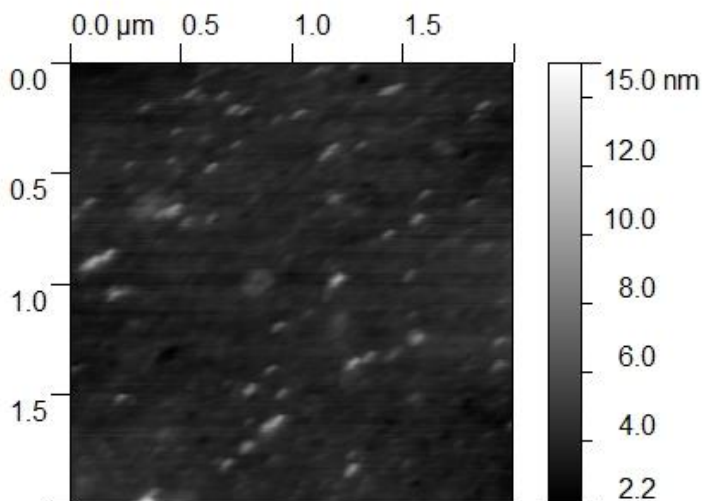


Figura 11: Micrografia: a) CRT, barra de escala 5  $\mu\text{m}$ ; b) CW, barra de escala 0,2  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 11 é possível verificar que ocorreu uma diminuição das dimensões das fibras de CRT (diâmetro em torno de 10  $\mu\text{m}$ , Fig. 11 a) as quais são reduzidas para dimensões da ordem de nanômetros (Fig 11 b) e com morfologia predominantemente esférica (nanocristais de celulose), indicando que para se produzir a CW é necessário otimizar a reação de hidrólise. Na Figura 12 é apresentada imagem obtida a partir do Microscópio de Força Atômica e Tunelamento da CW obtida a partir da reação 4, em 5 min.



*Figura 12: Imagem obtida da CW pelo Microscópio de Força Atômica*

Através da imagem de AFM, Fig. 12 é possível verificar que pode ter sido obtida a CW, porém a razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro da fibra) é baixa.

## 6. CONCLUSÃO

Foi possível verificar de forma simples e direta, a extração de celulose whisker II através de hidrólise ácida a partir de resíduos têxteis. A extração da celulose whisker é uma alternativa para que as indústrias têxteis agreguem valor a seus resíduos, além de contribuir para o meio ambiente, evitando seu descarte de forma inadequada. As caracterizações térmicas indicaram que um maior tempo de reação resultou em um produto com menor estabilidade térmica, o que pode estar relacionado à presença de grupos sulfato na cadeia da celulose, pois estes grupos atuam como catalisadores de degradação. A difração de raios-x indicou que a CW apresentou picos cristalinos da celulose II e que o tempo de reação acima de 2 h causa a drástica degradação da CW. As medidas de FTIR também indicam que a CW obtida é a celulose II e

que nas condições de reação estudadas a hemicelulose não foi totalmente extraída. As micrografias de MEV e AFM mostraram que para a CW obtida em 30 min.de reação apresentam uma quantidade pequena de nanofibras e uma maior quantidade de nanocristais, o que pode estar relacionado à condições de reação muito drásticas, o que mostra que seria necessário mais estudos sobre as condições de reação.

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] MOSER, M., *Resíduos têxteis: Coleta de lixo exclui dejetos industriais*, Santa Catarina, Jornal de Santa Catarina, **2009**, Nº 11811. Disponível em: <<http://www.clicrbs.com.br/jsc/sc/impressa/4,186,2748587,13724>> Acesso em: 15 jan. 2011.
- [2] OLIVEIRA, L. R., *Resíduo têxtil ainda é problema: Gaspar ainda tenta resolver em definitivo os problemas com o destino final dos resíduos têxtil*, Gaspar, Jornal Metas, **2010**. Disponível em: <<http://www.adjorisc.com.br/jornais/jornalmetas/impressa/comunidade/residuo-textil-ainda-e-problema-1.244986>> Acesso em: 18 jan. 2011.
- [3] HABIBI, Y., LUCIA, L. A., ROJAS, O. J., *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 3479.
- [4] MORTON, W.E., HEARLE, J.W.S., *Physical properties of textile fibres*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, **2008**.
- [5] FISHER H., *Mater. Sci. Eng.* **2003**, C23, 763.
- [6] KACURÁKOVÁ, M., CAPEK, P., SASINKOVÁ, V., WELLNER, N., EBRINGEROVÁ, A., *Carbohydrate Polymers*, **2000**, 43, 195.
- [7] USUKI, A., KAWASUMI, M., KOJIMA, Y., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., J. *Mater. Res.* **1993**, 8, 1174.
- [8] ROMAN, M., WINTER, W.T., *Biomacromolecules* **2004**, 5, 1671.
- [9] LU, P., HSIEH, Y., *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 82, 329.
- [10] MENEZES, A.J., SIQUEIRA, G., CURVELO, A.S., DUFRESNE, ALAIN, *Extrusion and characterization of functionalized cellulose whisker reinforced polyethylene nanocomposites*, **2009**, 50, 4552.
- [11] EICHHORN, S.J., DUFRESNE, A., ARANGUREN, M., MARCOVICH, N.E., CAPADONA, J. R., ROWAN, S.J., WEDER, C., THIELEMANS, W., ROMAN, M., RENNECKAR, S., GINDL, W., VEIGEL, S., KECKES, J., YANO, H., ABE, K., NOGI, M., NAKAGAITO, A.N., MANGALAM, A.,



- SIMONSEN, J., BENIGHT, A.S., BISMARCK, A., BERGLUND, A., PEIJS, T., J. *Mater. Sci.* **2010**, 45, 1.
- [12] SIRO, I., PLACKETT, D., *Cellulose* **2010**, 17, 459.
- [13] YU, L., ALVAREZ, V.A., ARVANITOYANNS, I.S., AVÉROUS, L., CHEN, C., CHEN, G., CHEN, L., VLIEGER, de J.J., DONG, L., FISCHER, H., GUO, B., HANA, M.A., IKADA, Y., JIA, D., KASSAVETI, A., LIU, L., LU, Y., LUO, R., LUO, Y., RAMONTJA, J., SHANKS, R.A., SHIBATA, M., SHOGREN, R.L., RAY, S.S., SOARES, N., TIHHZERT, L., TSERKEZOU, P., TSUJI, H., VÁZQUEZ, A., WANG, X., WONG, S., XU, Y., YU, L., ZHANG, L., *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*, Nova Jersey: John Wiley & Sons Inc., **2009**.
- [14] BLEDZKI, A. K., GASSAN, J., *Prog. in Polymer Science*, **1999**, 24, 221.
- [15] VAN SOEST, P.J., *Nutritional ecology of the ruminant*, Nova Iorque: Cornell University Press, **1994**.
- [16] ROCO M.C., WILLIAMS S., ALIVISATOS P., *Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report*, **1999**. Disponível: <<http://itri.loyola.edu/nano/IWGN.Research.Directions/>> Acesso em 12/08/2008.
- [17] TSUCHIKAWA, S., *Applied Spectroscopy Reviews*, **2007**, 42, 43.
- [18] Estrutura molecular da glicose e estrutura molecular da celulose. Disponível em: <<http://papelespecial.blogspot.com/2008/04/celulose.html>>. Acesso em dez 2010.
- [19] SCHUL, P.A.B., *O que é nanociência e para que serve a nanotecnologia*. Física na Escola, n.1, v. 6, p. 58-62, **2005**.
- [20] Representação das estruturas cristalinas de Celulose I $\beta$  e Celulose II. Disponível em: <<http://www.wavesignal.com/cellulose.html>>. Acesso em dez 2010.
- [21] TEIXEIRA, E.M., CORREA, A.C., MANZOLI, A., LEITE, F.L., OLIVEIRA, C.R., MATTOSO, L.H.C., *Cellulose* **2010**, 17, 595.
- [22] TEIXEIRA, E.M., OLIVEIRA, C.R., MATTOSO, L.H.C., CORRÊA, A.C., PALADIN, P.D., *Polímeros*, **2010**, 20, 264.
- [23] CALLISTER, W.D.Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Nova Iorque: John Wiley & Sons Inc., **2007**.

- [24] Structure of water. Disponível em: <<http://www.emc.maricopa.edu/faculty/farabee/biobk/biobookchem2.html>>. Acesso em dez 2010.
- [25] KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FINK, H.P., BOHN, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3358.
- [26] RABELLO, M. S., *Aditivação de polímeros*, São Paulo: Artliber Ed., **2000**.
- [27] MCCORMICK, C., *Nanocellulose steps on stage: A one-tonne per day demonstration plant is in the works, and manufactures are lining up to explore the potential of these tiny particles*, Canada, Pulp & Paper Canada, **2010**. Disponível em: <<http://www.pulpandpapercanada.com/issues/story.aspx?aid=1000380477&type=Print%20Archives>> Acesso em: 22 jan. 2011.
- [28] ROSA, M.F., MEDEIROS, E.S., MALMONGE, J.A., GREGORSKI, K.S., WOODB, D.F., MATTOSO, L.H.C., GLENN, G., ORTS, W.J., IMAMB, S.H. *Carbohydrate Polymers* **2010**, 81, 83.
- [29] YAN, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D.F., ZHENG, C., *Fuel* **2007**, 86, 1781.