

Modificação das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de alumínio

Modification of the cellulose fibers from sugarcane bagasse with aluminium hydroxide

George J. M. Rocha ¹
Daniella Regina Mulinari ²

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chave:

Bagaço de cana-de-açúcar

Hidróxido de alumínio

Microscopia eletrônica de varredura

Resumo

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia para a preparação de compósitos de matrizes celulósicas com hidróxido de alumínio. Para avaliar a morfologia das fibras e a estabilidade térmica foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos revelaram a deposição do hidróxido de alumínio alterou a morfologia das fibras, bem como a estabilidade térmica.

Abstract

In this work describes a methodology for the preparation of composites among cellulosic matrix from sugarcane bagasse with aluminum hydroxide. To evaluate the morphology and thermal stability of the fibers was used by techniques scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetry (TGA). Results showed that the deposition of the aluminum hydroxide changed the morphology of the fibers, as well the thermal stability.

Key-words:

Sugarcane bagasse

Aluminum hydrous

Scanning electron microscopy

¹ Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol- CTBE

² Centro Universitário de Volta Redonda- UniFOA, Docente do Mestrado Profissional em Materiais- MEMAT

1. Introdução

Materiais híbridos orgânicos/ inorgânicos constituem uma nova classe de materiais funcionais ¹⁻⁴. Esses materiais podem apresentar uma melhora nas propriedades térmicas, mecânicas e ópticas, devido aos efeitos sinérgicos ⁵. E a utilização de celulose ou seus derivados na preparação desses materiais apresenta vantagens intrínsecas como baixo custo, biodegradabilidade e facilidade na preparação e manuseio ⁶⁻⁸.

A celulose na forma nativa é um composto que apresenta estabilidade térmica na faixa dos 200 °C e excelente resistência a solventes. Esta inércia da celulose se comparada a outros solventes pode dificultar sua utilização, na forma nativa, em aplicações onde esta etapa de processamento seja necessária ⁹.

Visando melhorar a reatividade da celulose, são feitas modificações na sua superfície por meio do recobrimento com moléculas orgânicas e inorgânicas. Uma das vantagens do uso da celulose é devido à facilidade em moldá-la na forma de fibras ou membranas e de ser um material com caráter renovável ¹⁰.

Na forma de fibra, a celulose é misturada à solução aquosa ou não aquosa de um precursor do hidróxido. Para a obtenção de filmes, podem-se utilizar dois processos: a) o acetato de celulose e o reagente precursor são dissolvidos em um solvente não-aquoso, moldados como filmes pelo processo de inversão de fases e hidrolisado; b) a membrana previamente preparada é imersa em uma solução do reagente precursor e submetida à hidrólise ¹¹.

E dentre os diversos materiais as fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar são interessantes, devido às suas características intrínsecas. Além disso, os resíduos dessas fibras são gerados em grande quantidade e possui relativa vantagem com relação à abundância e custo, já que são produtos secundários das indústrias açucareiras e usinas de álcool ¹².

Portanto, o objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar o material orgânico/inorgânico a partir das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar com solução de hidróxido de alumínio.

2. Materiais e Métodos

2.1. Obtenção das Fibras de Celulose Proveniente do Bagaço de Cana-de-Açúcar

As fibras de celulose utilizadas neste trabalho foram previamente obtidas a partir de um pré-tratamento do bagaço de cana de açúcar, segundo método proposto por Rocha e Andrade ¹³.

A separação dos materiais lignocelulósicos foi realizada no Departamento de Biotecnologia da Escola de Engenharia de Lorena/USP, onde o bagaço de cana de açúcar foi preparado com solução de H₂SO₄ 1% m/v (reator de 350 mL a 120°C, 10 min), com a finalidade de separar a hemicelulose e obter um resíduo que contém basicamente celulose e lignina, chamado de celulignina.

A celulignina obtida foi deslignificada com solução de NaOH 1,5% m/v (reator de 350 L a 100°C, 1 h), lavada com água até que o filtrado não apresentasse coloração amarelada (presença de lignina), obtendo-se, assim, as fibras de celulose deslignificada.

O branqueamento das fibras de celulose deslignificadas foi realizado em escala de laboratório, através de uma adaptação do método utilizado por Browning ¹⁴, no qual o clorito de sódio foi empregado para remover a lignina residual contida nas fibras de celulose deslignificadas, obtendo-se as fibras de celulose branqueadas.

2.2. Modificação Química das Fibras de Celulose

O procedimento realizado para a modificação química das fibras foi à imersão das mesmas em uma solução de Al(OH)₃. Posteriormente, as fibras serão lavadas exaustivamente com água destilada até atingir o pH da água destilada e secas em estufa a 80 °C.

2.3. Composição Química das Fibras de Celulose

A caracterização química das fibras de bagaço de cana *in natura* e modificada foi realizada empregando-se a metodologia analítica para bagaço de cana desenvolvida por Rocha et al ¹⁴ e validade por Gouveia et al ¹⁵.

2.4. Análise da Modificação das Fibras

As fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar sem modificação e modificadas foram caracterizadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Termogravimetria (TGA).

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM5310, disponível no INPE em São José dos Campos, com filamento de tungstênio operando a 10 kV, usando elétrons secundários, a fim de obter informações quanto à morfologia e composição das fibras.

As curvas de TGA foram obtidas em uma termobalança EXSTAR 6000 (modelo TG/DTA-6200), disponível no DMT/FEG/

UNESP, com uma razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em fluxo de nitrogênio no intervalo de temperatura de 40 a 580 °C utilizando aproximadamente 10 mg de cada amostra, a fim de determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico.

3. Resultados e Discussão

O branqueamento e a modificação química das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar foram realizados a fim de melhorar a adesão entre as fibras e matriz. A Figura 1 mostra o aspecto visual das fibras de celulose, antes e após o branqueamento e a modificação química.

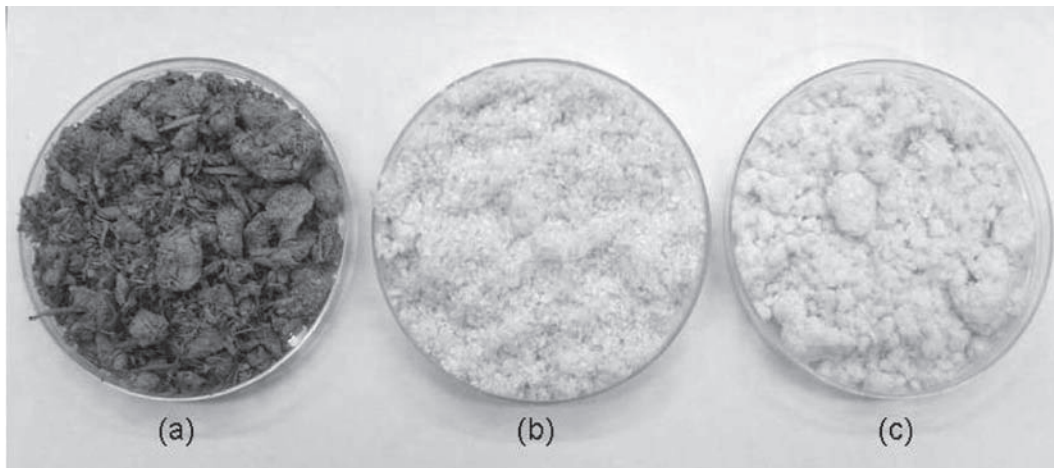


Figura 1. Aspectos visuais das fibras de celulose obtidas do bagaço de cana de açúcar: (a) deslignificada; (b) branqueadas; (c) modificadas quimicamente

Analisando-se os aspectos visuais das fibras de celulose foi possível observar que tanto as fibras de celulose branqueadas, quanto às modificadas perderam a coloração do material inicial e também apresentaram diferença quanto ao comprimento, o qual pode

ser evidenciado por microscopia eletrônica de varredura. A análise de composição química das fibras de bagaço de cana evidenciadas na Tabela 1 mostrou que o pré-tratamento realizado nas fibras in natura causou a degradação das hemiceluloses e das ligninas.

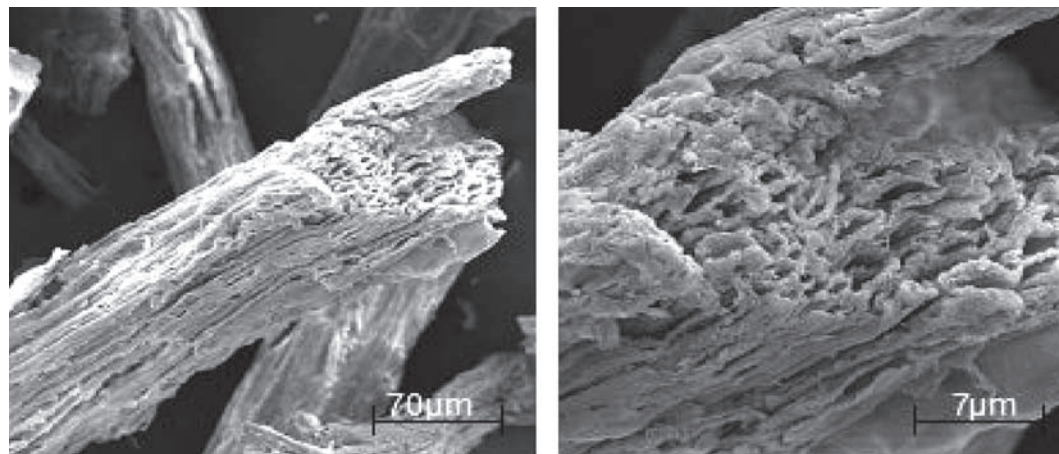
Tabela 1. Composição química das fibras

Componentes (%)	Fibra in natura	Fibra deslignificada	Fibra branqueada
Celulose	45,4	79,5	91,7
Hemicelulose	28,7	7,8	6,4
Lignina	23,4	11,5	0,3
Cinzas	2,7	1,3	1,7

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas por MEV permitiram avaliar os aspectos morfológicos das fibras, além do diâmetro e do comprimento das fibras. As superfícies das fibras de celu-

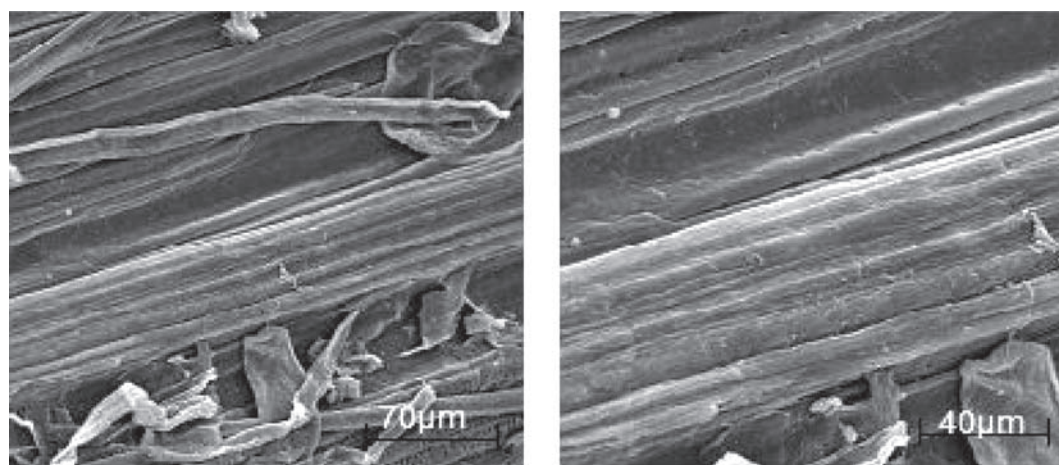
lose branqueadas e modificadas apresentaram características diferentes quando comparadas às fibras de celulose deslignificadas e in natura. As Figuras 2 e 3 mostram as micrografias das fibras in natura e as fibras de celulose deslignificadas obtidas em diferentes ampliações.



(a)

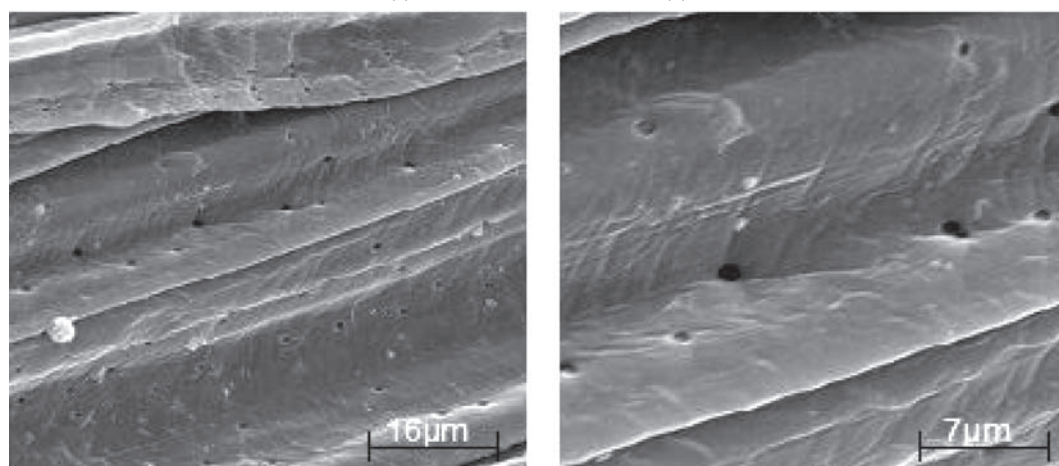
(b)

Figura 2. MEV das fibras in natura: (a) 500X; (b) 5000X



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 3. MEV das fibras de celulose deslignificada: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X

As micrografias das fibras de celulose deslignificadas mostram fibras soltas e agrupadas em pacotes com vários feixes de fibras. Além disso, foi possível observar a presença de “pits” dispostos ao longo de toda a parede celular. Os “pits” servem para o crescimento e manutenção da planta que é transportar água e nutrientes ao longo das várias células até as raízes e folhas. Luz também observou a presença de “pits” nas fibras *in natura* de bagaço de cana, as quais foram modificadas por benzilação e benzoilação para serem utilizadas como reforço em matriz de polipropileno ¹⁴.

As micrografias das fibras de celulose branqueadas mostram que as maiorias das fi-

bras apresentam-se de formas achatadas com extremos aguçados, como mostra a Figura 4.

Já, as micrografias obtidas das fibras de celulose modificadas com hidróxido de alumínio mudaram completamente a morfologia inicial das fibras (Figura 5). Notou-se também a presença de cristais ortorrômnicos na superfície das fibras causada pela modificação com solução de hidróxido de alumínio. Um maior aumento das fibras permitiu observar uma maior rugosidade após a modificação da fibra, devido à solubilização de compostos em meio alcalino, além de facilitar a desagregação do feixe das fibras, aumentando a área de superfície efetiva para contato com a matriz polimérica.

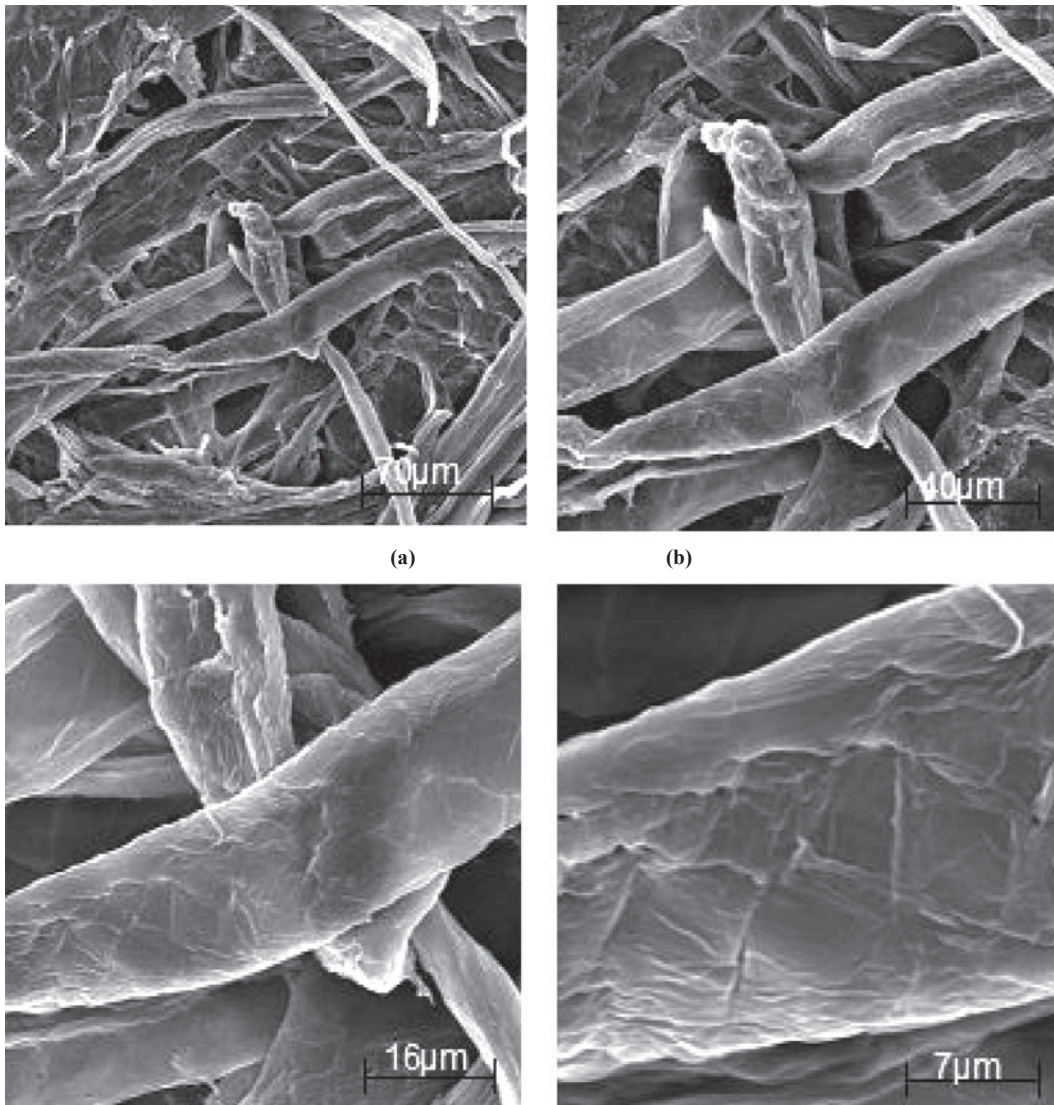


Figura 4. MEV das fibras de celulose branqueadas: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X

A Tabela 2 mostra mudanças no comprimento e diâmetro das fibras de celulose após o branqueamento e modificação química, indi-

cando que estes parâmetros decrescem devido ao tratamento dado às fibras.

Tabela 2. Efeito do branqueamento e modificação química nas fibras de celulose

Material	Comprimento (μm)	Diâmetro (μm)
Fibras in natura	500 – 2000	50 – 500
Fibras de celulose deslignificada	500 – 2000	50 – 400
Fibras de celulose branqueadas	100 – 500	10 – 30
Fibras de celulose modificadas	100 – 500	10 – 30

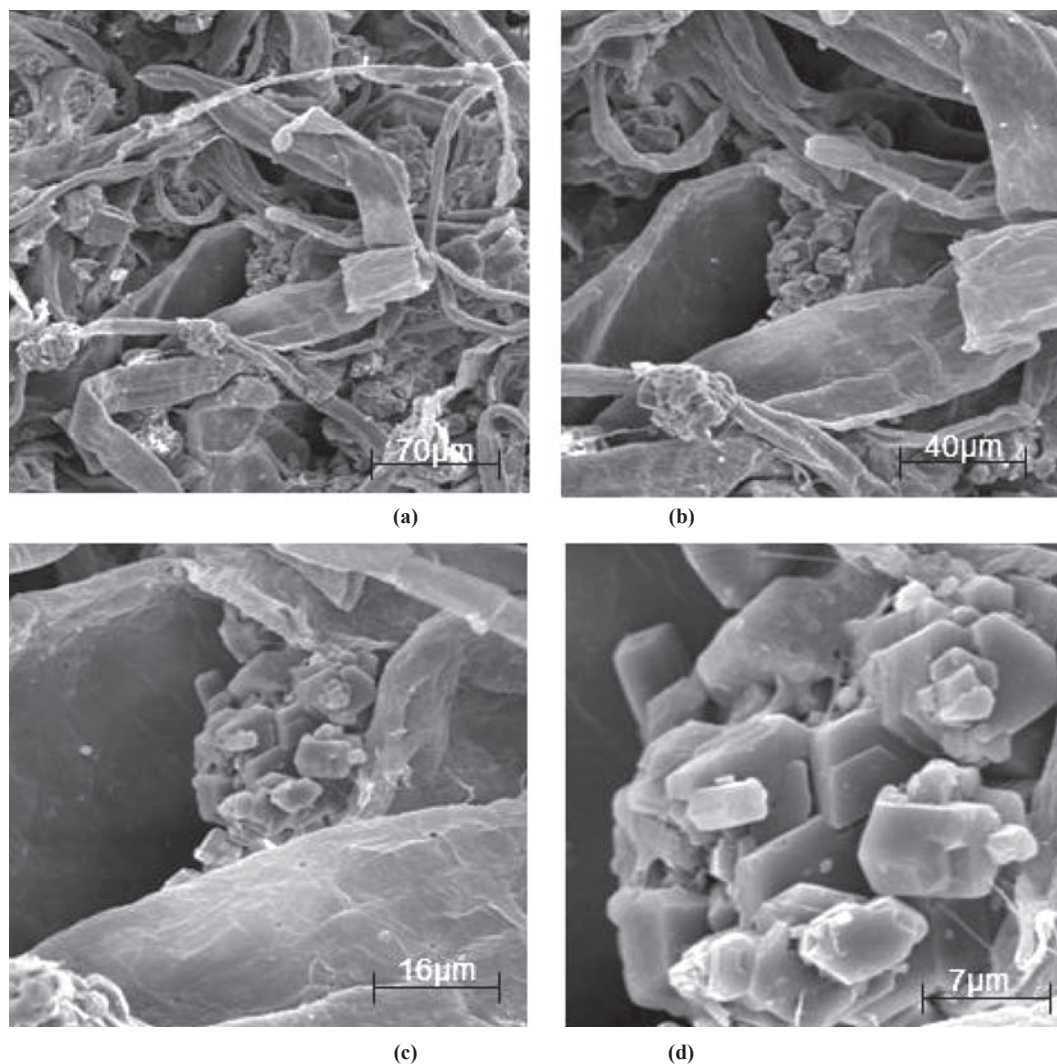


Figura 5. MEV das fibras de celulose modificadas: (a) 500X; (b) 1000X; (c) 2000X; (d) 5000X

3.2 Termogravimetria

A termogravimetria foi utilizada para verificar a estabilidade térmica das fibras. Esta técnica consiste em propriedades importantes, pois permite avaliar possíveis aplicações. A Figura 6 evidencia as curvas de TGA das fibras.

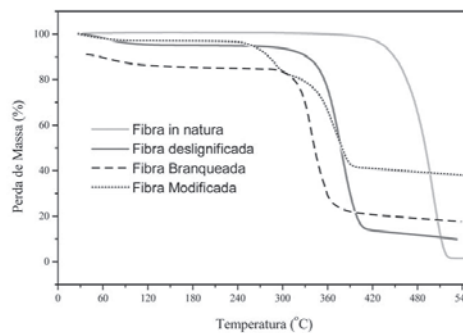


Figura 6. Curvas de TGA das fibras

As curvas de TGA indicam dois estágios de degradação, sendo que o primeiro estágio ocorreu entre 200 e 400 °C, correspondente à degradação térmica do material e o segundo ocorreu entre 400 e 500 °C, correspondente a decomposição completa do material. A modificação nas fibras de celulose provocou um pequeno deslocamento da curva para temperatura inferior, quando comparada às fibras de celulose branqueadas, deslignificadas e in natura devido à presença do hidróxido de alumínio na superfície das fibras de celulose.

4. Conclusões

A modificação química realizada na superfície das fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar foi satisfatória. A técnica de microscopia eletrônica de varredura mostrou que após a modificação química houve deposição de material na superfície da mesma e aparecimento de cristais ortorrômbicos. Além disso, houve uma diminuição no tamanho das fibras a qual irá favorecer este material como reforço em compósitos.

5. Referências Bibliográficas

1. CUNHA, A. G.; FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C.; GANDINI, A. Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic–inorganic hybrid materials. *Carbohydrate Polymers*, v.80, p.1048–1056, 2010.
2. XIE, K.; GAO, X.; ZHAO, W. Thermal degradation of nano-cellulose hybrid materials containing reactive polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Carbohydrate Polymers*, v.81, p.300–304, 2010.
3. ARTHANAREESWARAN, G.; THANIKAIVELAN, P. Fabrication of cellulose acetate–zirconia hybrid membranes for ultrafiltration applications: Performance, structure and fouling analysis. *Separation and Purification Technology*, v.74, p.230–235, 2010.
4. DONG, Q.; LIU, J.; SONG, L.; SHAO, G. Novel zwitterionic inorganic–organic hybrids: Synthesis of hybrid adsorbents and their applications for Cu²⁺ removal. *Journal of Hazardous Materials*, v.188, p.1335-1342, 2011.
5. MARQUES, P. A.A. P.; TRINDADE, T.; PASCALNETO, C. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method. *Composites Science and Technology*, v.66, p.1038-1044, 2006.
6. MULINARI, D. R.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v.74, p.617-620, 2008.
7. GONÇALVES, G.; MARQUES, P.A.A.P.; PINTO, R.J.B.; TRINDADE, T.; PASCOAL NETO, C. Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO₂ based nanocomposites. *Composites Science and Technology*, v.69, p. 1051–1056, 2009.
8. GUSHIKEM, Y.; DA SILVA, L. R. D. Estudo da influência da celulose sobre a cristalização do hidróxido de titânio através de calcinação. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v.50, p.166-170, 2001.
9. GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P.; GIL L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydrate Polymers*, v.74, p.922-929, 2008.
10. PINTO, R. J. B.; MARQUES, P. A. A. P.; BARROS-TIMMONS, A. M.; TRINDADE, T.; PASCOAL NETO, C. Novel SiO₂/cellulose nanocomposites obtained by in situ synthesis and via polyelectrolytes assembly. *Composites Science and Technology*, v.68, p.1088–1093, 2008.

11. GUSHIKEM, Y., TOLEDO, E.A.. Preparation of Coated Cellulosic Fiber. In: K. Esumi (Ed.). Polymer Interfaces and Emulsions, Marcel Dekker, USA: Surfactant Sciences Series, 1999. p515.
12. MULINARI, D. R. Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana-de-açúcar. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.
13. ROCHA, G. J. M.; ANDRADE, N. K. B. Análise física e morfológica do bagaço de cana -de-açúcar por microscopia eletrônica de varredura (MEV). In: 11º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍCA DA USP, 2003, SÃO PAULO. SIICUSP- 2003. SÃO PAULO: USP, 2003.
14. BROWING, B. T. Methods of Wood Chemistry. New York, Interscience Publishers, 1963, p.395.
15. ROCHA, G. J. M.; SILVA, F. T.; ARAÚJO, G. T.; CURVELO, A. A. S. A fast and accurate method for determination of cellulose and polyoses by HPLC. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, Anais, Curitiba: UFPR, 1997, v.5.
16. GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTP-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. Química Nova, p,1-4, 2009.

Endereço para Correspondência:

Daniella Regina Mulinari

daniella.mulinari@foa.org.br

George J. M. Rocha

george.rocha@bioetanol.org.br

Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA

Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, nº1325

Três Poços - Volta Redonda - RJ

CEP: 27240-560