

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE WHISKERS DE CELULOSE A PARTIR DA PALHA DE MILHO

Débora M. Pimentel, Clara I. D. Bica*

Instituto de Química – UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970/Porto Alegre-RS
*claraism@iq.ufrgs.br

A celulose é um polímero linear envolto por dois componentes: lignina e hemicelulose, que são amorfos. Uma hidrólise ácida controlada remove a região amorfa e libera nanocristais chamados whiskers, que são nanopartículas cristalinas longas na forma de bastões rígidos que podem ser usadas como agentes reforçantes em matrizes poliméricas. O Brasil é um dos principais produtores de milho do mundo e anualmente grandes quantidades da palha do milho são descartadas. O objetivo deste trabalho é mostrar que a celulose pode ser extraída em um processo livre de cloro e que whiskers de celulose podem ser obtidos a partir da palha de milho.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

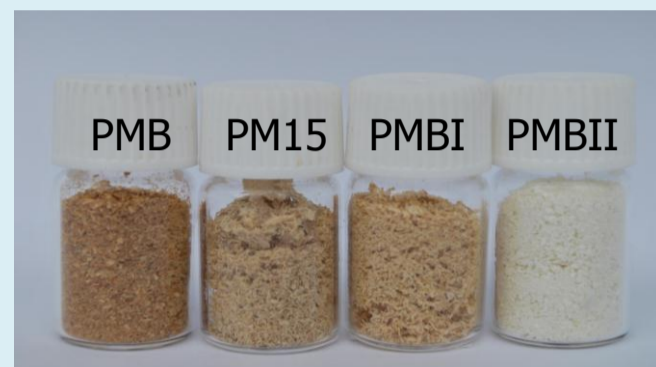
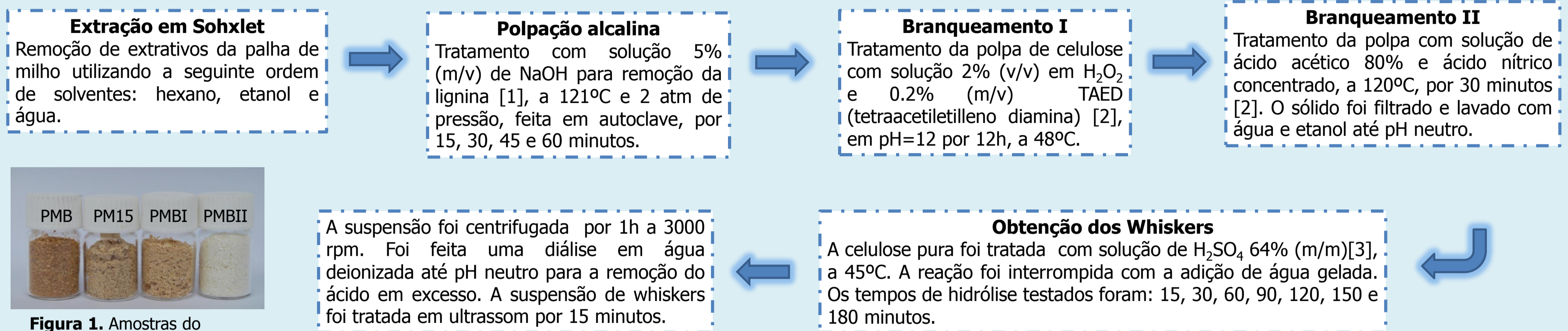


Figura 1. Amostras do procedimento de extração da celulose

- Teor de extrativos: 24,9%
- Rendimento da extração: 20,2%

Tabela 1. Abreviações das amostras de palha de milho e celulose

Abreviação	Amostra
CMI	Celulose microcristalina comercial
PMB	Palha de milho bruta
PMLE	Palha de milho livre de extrativos
PM15	Polpa de celulose após 15 minutos de autoclave
PM30	Polpa de celulose após 30 minutos de autoclave
PM45	Polpa de celulose após 45 minutos de autoclave
PM60	Polpa de celulose após 60 minutos de autoclave
PMBI	Celulose após branqueamento I
PMBII	Celulose pura após branqueamento II

Espectroscopia de absorção no infravermelho – Reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

Tabela 2. Designação das bandas de absorção no infravermelho

Número de onda (cm ⁻¹)	Designação
1730	Ligação C=O da hemicelulose
1604	Estiramento C=C da vibração do anel aromático da lignina
1514	Estiramento C=C da vibração do anel aromático da lignina
1244	Estiramento C-O-C de ligação de éter da lignina

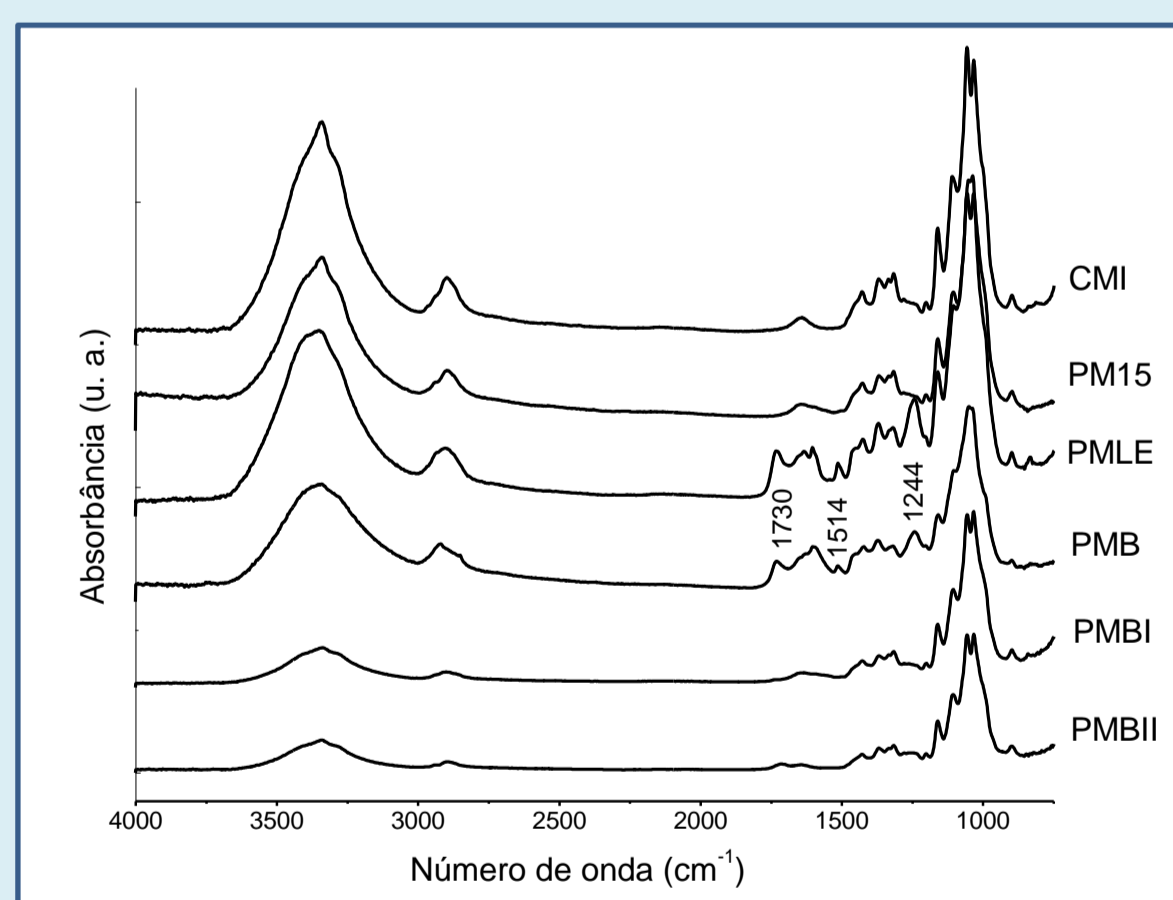


Figura 2. Comparação entre os espectros das amostras listadas na tabela 1.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

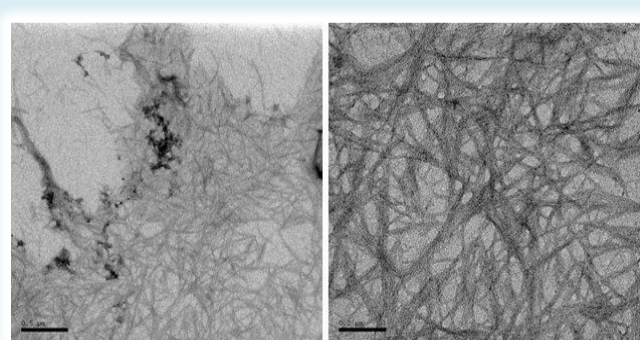


Figura 3. Micrografias de whiskers de celulose preparados com 120 minutos de hidrólise ácida.

CONCLUSÕES

- Celulose da palha de milho foi extraída com sucesso através de um procedimento totalmente livre de cloro. A remoção de lignina e hemicelulose pôde ser confirmada pelo desaparecimento de suas bandas de absorção características no infravermelho e também pela diminuição de ombro típico nas curvas de DTGA ao longo do processo. O estudo termogravimétrico demonstrou também que a celulose extraída possui estabilidade térmica semelhante à celulose comercial.
- Através das técnicas de microscopia de transmissão e espalhamento de luz pôde ser comprovada a obtenção dos whiskers.
- O valor de razão de despolarização encontrado para a amostra de 120 minutos de hidrólise concorda com a literatura [6] e parece não depender da fonte de celulose.
- O melhor tempo de hidrólise de 120 minutos a 45°C é mais alto que o tempo geralmente empregado na literatura.
- As dimensões de whiskers de palha de milho estão na faixa das dimensões encontradas para whiskers de algodão[6] e de madeira[7].

RESULTADOS

Termogravimetria (TGA)

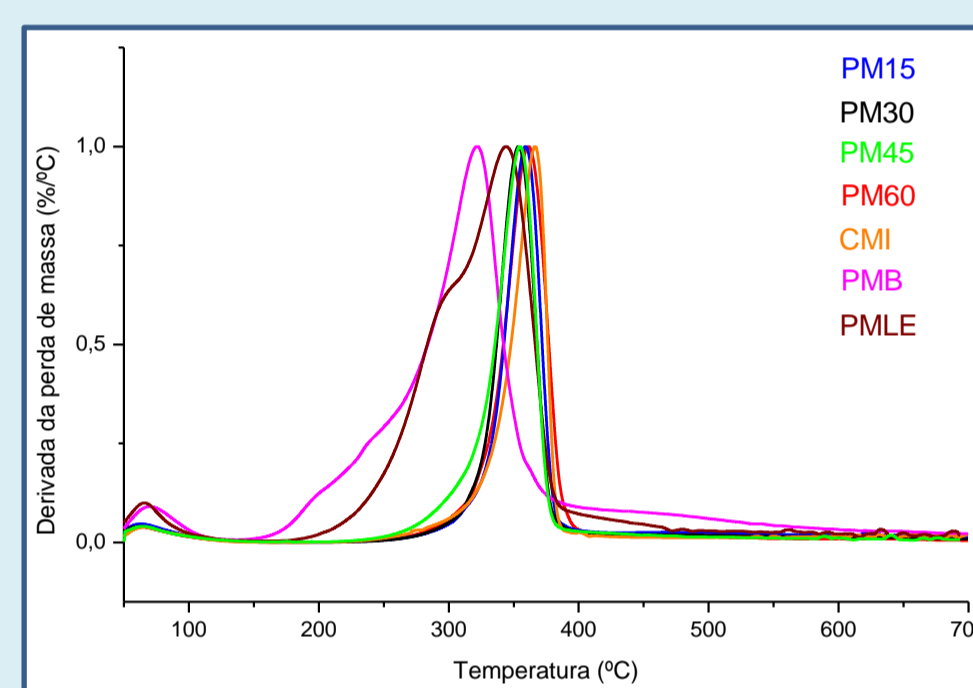


Figura 4. Termogramas das amostras da palha de milho e polpas de celulose.

Difração de raio-X

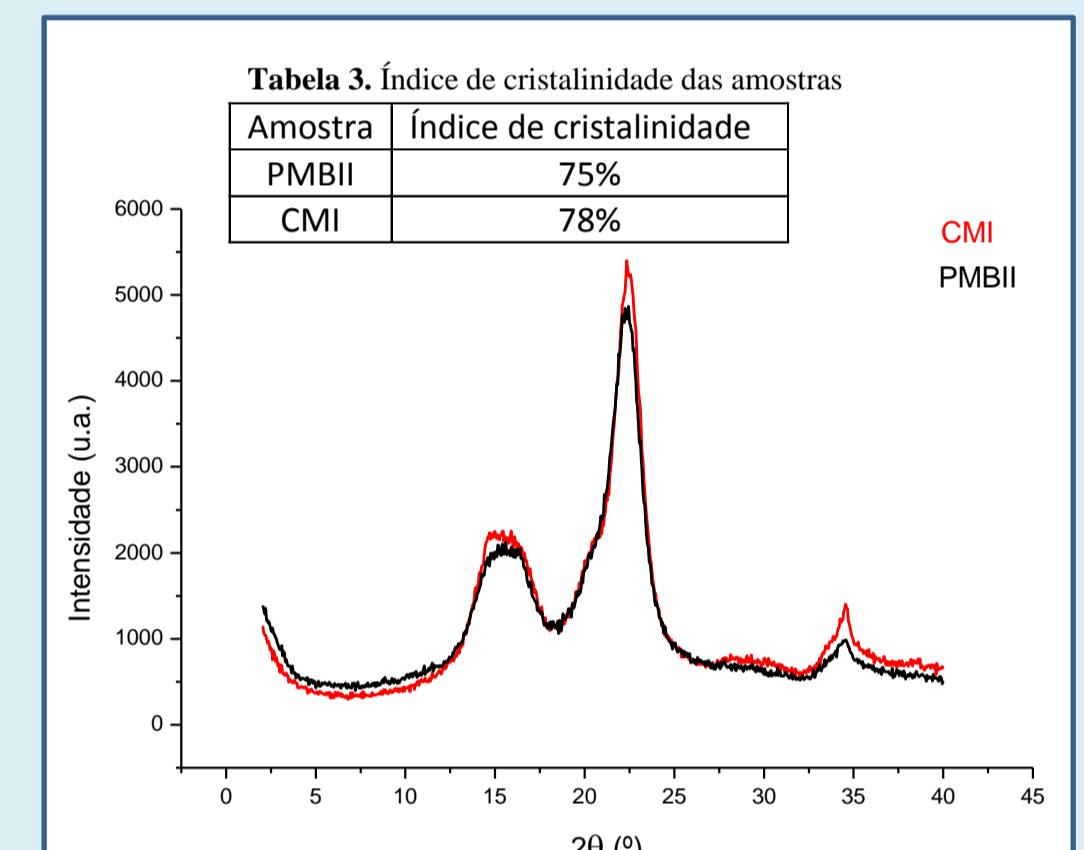


Figura 5. Comparação entre os difratogramas de PMBII e CMI

Espalhamento de luz (LS)

O melhor tempo de hidrólise ácida foi escolhido a partir da razão de despolarização da suspensão de whiskers. A amostra que apresentou uma maior razão de despolarização foi a de 120 minutos de hidrólise, com uma razão de 0.0238 ± 0.0007 .

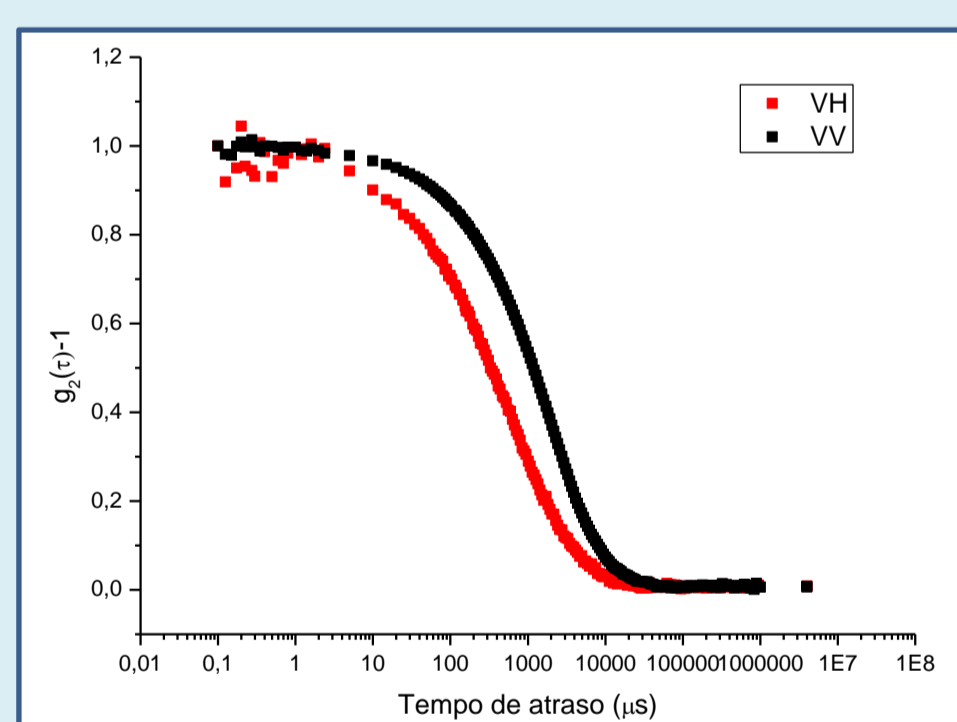


Figura 6. Função de correlação da intensidade para whiskers de 120 minutos de hidrólise, a um ângulo de 80°, em geometria VH e VV.

Modelo de Broersma [4] para calcular o comprimento e diâmetro dos whiskers

$$\delta = \ln(2L/d)$$

Coefficiente de difusão translacional:

$$D = (K_b T / (3\pi\eta L_{trans})) [\delta - (1/2)(0.614 + 0.3/\delta + 21.6/\delta^2 - 55/\delta^3 + 31/\delta^4)]$$

Coefficiente de difusão rotacional:

$$\Theta = (3K_b T / (\pi\eta L_{rot}^3)) [\delta - 1.14 - 0.2/\delta - 16/\delta^2 + 63/\delta^3 - 62/\delta^4]$$

Foram encontrados os valores de $L=367$ nm e $d=13$ nm para whiskers de celulose de palha de milho.

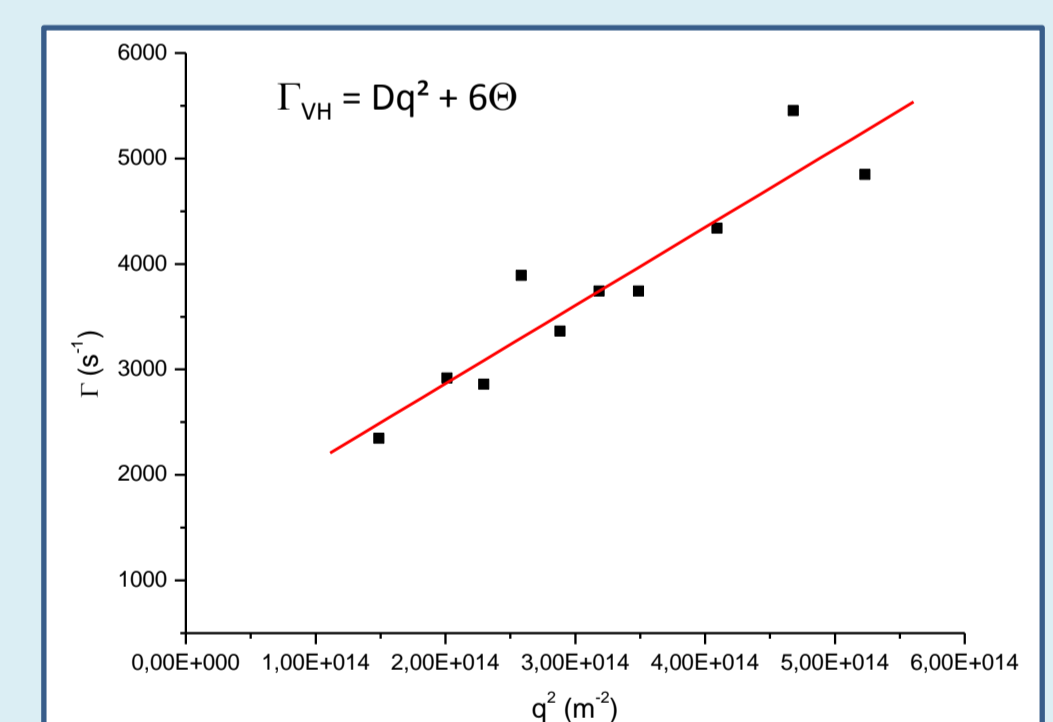


Figura 7. Determinação do coeficiente de difusão rotacional Θ para whiskers de 120 min de hidrólise. Frequência (Γ_{VH}) vs. Vetor de espalhamento (q^2)

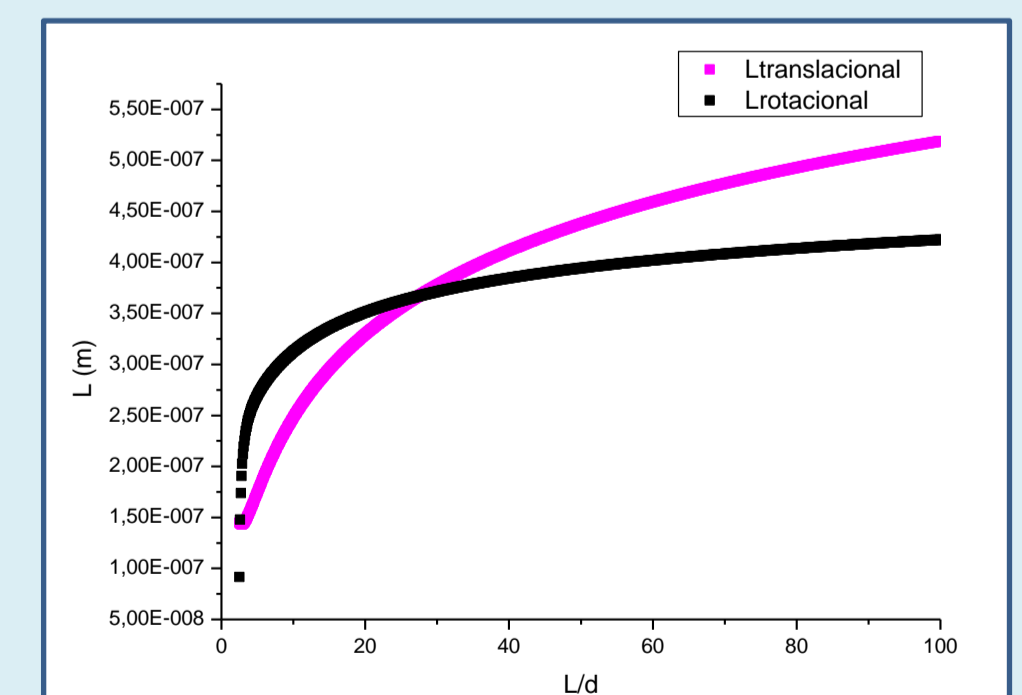


Figura 8. Determinação do comprimento (L) e diâmetro (d) dos whiskers através da intersecção de Lrotacional e Ltranslacional do Modelo de Broersma.

AGRADECIMENTOS

- LAMAT (UFRGS)
- Profa. N. P. da Silveira
- Simone M. L. Rosa



REFERÊNCIAS

- N. Y. Uesu; E. A. G. Pineda; A. A. W. Hechenleitner *Int. J. Pharm.* 2000, 206, 85
- X. F. Sun; R. C. Sun; Y. Sun; J.X. Sun *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 839
- X. M. Dong; J-F. Revol; D. G. Gray *Cellulose* 1998, 5, 19
- S. J. Broersma *Chem. Phys.* 1960, 32, 1626; 1960, 32, 1632; 1981, 74, 6989.
- M. Tirado; J. Garcia de la Torre *J. Chem. Phys.* 1979, 71, 2581; 1980, 73, 1986.
- C. I. D. Bica; R. Borsali; C. Rochas; E. Geissler *Macromolecules* 2006, 39, 3622
- S. Beck-Candanedo, M. Roman, D. Gray *Biomacromolecules* 2005, 6, 1048