

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CELULOSE A PARTIR DE CASCA DE ACÁCIA

Ticiane Taflick<sup>1,2\*</sup>, Clara I. D. Bica<sup>1</sup>, Sônia M. B. Nachtigall<sup>1</sup>, Simone M. L. Rosa<sup>1</sup> e Camila L. F. Rodrigues<sup>2</sup>

1 - Instituto de Química-Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS – Porto Alegre – RS – 91501-970 - Brasil

2 - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense – IFSul – Campus Sapucaia do Sul – RS – 93216-120 - Brasil

\* - ticitaflick@hotmail.com

**Resumo:** Cascas de acácia (*acacia mearnsii*), obtidas após o processo de extração de tanino, foram submetidas a um tratamento totalmente livre de cloro, para remoção de hemicelulose, lignina e substâncias solúveis, com a finalidade de isolar a fração celulósica em sua forma pura. Esta celulose será posteriormente utilizada na obtenção de *whiskers* de celulose, para uso como reforço em compósitos poliméricos. Análises por espectroscopia de absorção no infravermelho de refletância atenuada (FTIR-ATR) e termogravimetria (TGA) de amostras produzidas nas diferentes etapas do processo mostraram a remoção dos componentes não desejados e confirmaram o isolamento da celulose pura. O rendimento do processo de obtenção de celulose pura foi em média 26%, a partir da casca de acácia bruta.

**Palavras-chave:** acácia, celulose, espectroscopia no infravermelho, termogravimetria, processo livre de cloro.

### *Isolation and characterization of cellulose from acacia bark.*

**Abstract:** Acacia bark (*acacia mearnsii*), obtained after tannin extraction, was submitted to a totally chlorine-free procedure to remove hemicellulose, lignin and soluble components, with the aim of isolating pure cellulose. This cellulose will be later used in the preparation of cellulose whiskers, that will be employed as reinforcing fillers in polymer composites. Infrared spectroscopy and thermogravimetry analyses of samples produced after the different process steps showed the elimination of the undesirable components and confirmed the isolation of the pure cellulose. The yield of the process for the isolation of pure cellulose from raw acacia bark was on the average 26%.

**Keywords:** acacia bark, cellulose, infrared spectroscopy, thermogravimetry, totally chlorine-free process.

## Introdução

Na busca pela sustentabilidade, várias pesquisas e trabalhos na área de materiais poliméricos e compósitos foram, e estão sendo, realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade. Dentre as pesquisas nesta área, as que buscam a aplicação de recursos naturais na preparação dos materiais vêm crescendo, podendo-se destacar o uso de fibras naturais, principalmente as vegetais.

Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina. Além destes componentes são encontrados compostos inorgânicos e moléculas extraíveis com solventes

orgânicos. As plantas lenhosas típicas são constituídas de 40-50% de celulose, 20-30% de hemicelulose e 20-28% de lignina, além de outras substâncias em menores teores [1].

A obtenção da celulose, a partir dos mais diversos tipos de matrizes lignocelulósicas, envolve uma série de processos entre eles o pré-tratamento e deslignificação sem a destruição das fibrilas celulósicas, método esse usualmente conhecido como polpação. Na polpação, a lignina e a hemicelulose são seletivamente removidas da fibra por métodos térmicos, químicos, físicos, biológicos ou por combinação destes, dependendo do grau de separação requeridos [2]. O processo mais difundido envolve o aquecimento da matéria-prima com soluções alcalinas. Em geral, após esta etapa, a polpa de celulose que contém as fibrilas celulósicas resultantes apresenta coloração escura, sendo necessária a utilização de processos de branqueamento para atingir maiores níveis de alvura, sem que haja perda das propriedades físico-mecânicas [3]. Alguns reagentes encontrados na literatura para branqueamento são: perácidos, peróxido de hidrogênio e ozônio [2].

*Acacia mearnsii*, também conhecida como acácia-negra, é uma espécie de amplo aproveitamento industrial, pois fornece diversos produtos utilizados como matéria-prima nas indústrias. Da sua casca são retirados extratos vegetais, ricos em tanantes e fenóis, bem como floculantes, utilizados em processos de tratamento de água, filtragem de produtos farmacêuticos e químicos [4]. A casca esgotada (resíduo de processo), foi a matéria-prima utilizada neste trabalho, com o objetivo de isolar e caracterizar a celulose, para, posteriormente, obter *whiskers* de celulose que deverão ser incorporados em polímeros.

## **Experimental**

### *Material*

A casca de acácia utilizada foi fornecida pela empresa SETA S.A., após o processo de extração de tanino. Os reagentes utilizados foram hexano (Fmaia, Brazil), etanol (Fmaia, Brazil), hidróxido de sódio (Labsynth, Brazil), peróxido de hidrogênio (CAQ Química, Brazil), ácido nítrico (Fmaia, Brazil), ácido acético (CAQ Química, Brazil) e tetraacetiletilenodiamina (TAED) (Acros Organics, New Jersey, USA).

### *Isolamento da celulose*

A casca de acácia oriunda do processo industrial de extração de tanino foi seca e moída em processador, com o auxílio de nitrogênio líquido, (35 mesh) e após, passou pelo processo de extração com extrator de Soxhlet, a fim de remover óleos, ceras, etc.. Os solventes utilizados para extração foram hexano/etanol/água durante 6 horas, nesta sequência, de acordo com o aumento de

polaridade. A casca resultante foi seca em estufa a 80°C. Numa segunda etapa, a casca livre de extrativos passou pelo processo de polpação, para remoção da lignina. Nesta etapa, a casca foi tratada em autoclave por 30 min a 121 °C com solução de 5% de NaOH (m/v), procedimento adaptado para a acácia a partir de tratamento em autoclave descrito para a testa de soja [5]. A amostra foi então filtrada em funil sinterizado, lavada com água deionizada até pH neutro e novamente seca em estufa. Nas etapas seguintes, a amostra sofreu dois processos de branqueamento, os quais foram baseados em metodologia descrita para a palha de trigo [6]. Na primeira etapa do branqueamento, denominado “branqueamento 1”, a casca foi tratada com uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2% (v/v) e TAED (tetraacetilenodiamina) 0,2% (m/v) com razão 25:1 (mL/g). O pH foi ajustado com solução de NaOH em pH= 12 e a solução deixada em banho por 12 horas à 48°C. Após, foi filtrada e lavada com água deionizada até pH neutro e seca em estufa. Após esta etapa de branqueamento a casa sofreu um segundo branqueamento, denominado de “branqueamento 2”, onde foi tratada com solução de ácido acético 80% (v/v) e ácido nítrico 70% (v/v) em banho à 120°C por 15 minutos e novamente filtrada. Este resíduo foi lavado com água deionizada e etanol até pH neutro para total remoção dos ácidos e finalmente seca à 80°C.

Os métodos utilizados para caracterização de cada uma das etapas foram FTIR-ATR e TGA. Os espectros de FTIR-ATR foram feitos em instrumento Alpha FT-IR Spectrometer da Bruker. As análises de TGA foram feitas em um Analisador Q50-TA Instruments, de 35 a 700°C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio.

## Resultados e Discussão

O total de extrativos encontrados após as etapas de extração contínua no extrator de Soxhlet, utilizando hexano, etanol e água em sequência, foi de 18,9%.

Para melhor estudo e compreensão dos resultados, as amostras foram denominadas da seguinte maneira: *amostra bruta*, *etapa 1* - após extração com Soxhlet, *etapa 2* - após polpação, *etapa 3* - após a primeira etapa de branqueamento e *etapa 4* - após a segunda etapa de branqueamento.

A figura 1 mostra os espectros de infravermelho de amostras obtidas em cada etapa do processo de isolamento da celulose.

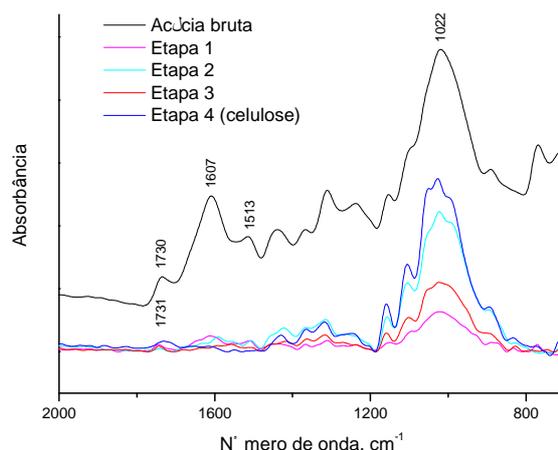


Figura 1 – Espectros de FTIR após cada etapa do processo de isolamento de celulose da casca de acácia.

A lignina apresenta uma banda característica entre  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , relativa às vibrações de estiramento C=C de anéis aromáticos [7, 8]. Na amostra da acácia bruta, podemos observar claramente esse pico. Conforme o processo avança às etapas seguintes, podemos confirmar que a lignina foi sendo removida até que, após a etapa 4 encontramos apenas a celulose. O pico em  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ , observado na amostra bruta, é devido à presença de carbonilas na hemicelulose [8], que é gradualmente removida durante o processo. De acordo com alguns autores [6], uma pequena banda remanescente nessa região ( $1731\text{ cm}^{-1}$ ), no final do tratamento, pode ser atribuída a reações paralelas de acetilação da celulose durante o tratamento com ácido acético. As bandas que observamos na região de  $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  são devidas a estiramentos  $\text{-C-O-}$ . O aumento na intensidade do pico em  $1022\text{ cm}^{-1}$  mostra um aumento no teor de celulose na amostra analisada.

A figura 2 mostra o comportamento dos produtos de cada etapa quando submetidos à análise termogravimétrica. Podemos observar que existe um pico de decomposição em média em torno de  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esse pico deve corresponder à decomposição da celulose, levando em conta que a decomposição ocorre em uma única etapa para a amostra de celulose pura resultante da etapa 4, o que também ocorre para a celulose comercial descrita na literatura [8, 9]. Com exceção da amostra de celulose pura, as demais apresentam um alargamento do pico na região de temperaturas mais baixas, devido à degradação da hemicelulose e da lignina. Na acácia bruta, bem como nas etapas 1, 2 e 3, observamos que a degradação inicia a uma temperatura mais baixa, confirmando a presença dos outros compostos diferentes da celulose, que apresentam menor estabilidade térmica. Por outro lado, a degradação da lignina prossegue para temperaturas mais altas que  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

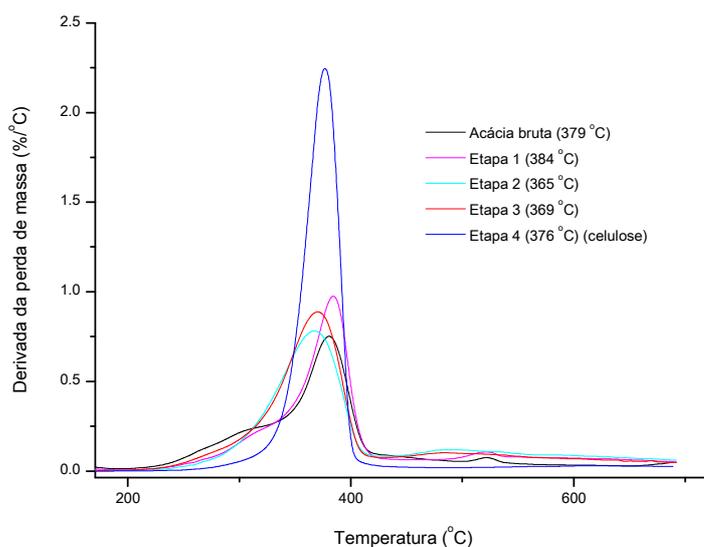


Figura 2– Curvas DTG de amostras de cada etapa do processo.

A análise dos resíduos obtidos após aquecimento a 700°C mostram uma redução progressiva da massa de resíduos com o tratamento, conforme mostrado na Tabela 1. Enquanto que a casca de acácia bruta apresenta um resíduo de cerca de 24,4% ao final da análise, a celulose pura apresenta um resíduo de 2,6%, valor menor do que o encontrado na literatura para a celulose comercial [9].

Tabela 1- Massa de resíduo após aquecimento a 700°C (TGA)

Amostra	Resíduo (%)
Acácia bruta	24,4
Etapa 1	16,2
Etapa 2	11,5
Etapa 3	12,7
Etapa 4 (celulose)	2,6

## Conclusões

Celulose pura foi eficientemente isolada a partir do de cascas de acácia, resíduo da indústria de extração de tanino, com rendimento médio de 26%, utilizando uma metodologia totalmente livre de cloro. As análises termogravimétricas e por espectroscopia no infravermelho mostraram que a lignina e a hemicelulose foram removidas do material, bem como outros constituintes minoritários da casca de acácia.

A análise por TGA mostrou que o resíduo da degradação térmica da celulose de casca de acácia, após aquecimento a 700°C, é inferior a 3%, evidenciando a eficácia do processo utilizado.

Os resultados indicam que os procedimentos utilizados são viáveis para a extração de celulose a partir da casca de acácia, que poderá servir como matéria-prima para a produção de *whiskers* de celulose.

### **Agradecimentos**

CNPq, Capes e IFSul – Campus Sapucaia do Sul.

### **Referências Bibliográficas**

- [1] Rogalinski, T., Ingram, T., Brunner, G., *J. Supercrit. Fluids* 2008, 47, 54.
- [2] Brasileiro, L. B., Colodette, J. L., Piló-Veloso, D. *Quim. Nova* 2001, 24, 819.
- [3] Baptista, C., Robert, D., Duarte, A. P. *Bioresour. Technol.* 2008, 99, 2349.
- [4] Charão, L. S. *Revista de Ciências Agro-Ambientais* 2005, 3, 92.
- [5] Uesu, N. Y., Pineda, E. A. G., Hechenleitner, A. A. W. *Int. J. of Pharm.* 2000, 85.
- [6] Sun, X. -F., Sun, R. -C., Sun, Y., Sun, J. X. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 839.
- [7] Alemdar, A., Sain, M. *Composites Science and Technology* 2008, 68, 557.
- [8] Moran, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., Vazquez, A. *Cellulose* 2008, 15,149.
- [9] S. M. L. Rosa, N. G. Reis, S. M. B. Nachtigall, C. I. D. Bica in Anais do XII International Macromolecular Colloquium (IMC) and the 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2010, 1705.