

NANOFIBRILAS DE CELULOSE PRODUZIDAS A PARTIR DE RESÍDUOS DE CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.)

Tereza Longaray Rodrigues¹, Paula da Cruz Pedroso²,
Wladimir Hernandez Flores¹, André Gündel¹, Gabriela Silveira da Rosa^{1,2} e
André Ricardo Felkl de Almeida^{1,2}

1*- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA

2*- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA,
andrealmeida@unipampa.edu.br

CELLULOSE NANOFIBRILS PRODUCED FROM BLACK WATTLE (*Acacia mearnsii* De Wild.) BARK RESIDUES

Resumo: As nanofibrilas de celulose consistem em partículas nanométricas, as quais têm despertado o interesse da comunidade científica em virtude das suas propriedades. Diversas pesquisas têm sido conduzidas a fim de promover a produção destas nanoestruturas a partir de recursos renováveis. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de nanofibrilas de celulose a partir dos resíduos de casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) gerados pela indústria de taninos. As nanopartículas de celulose foram produzidas por meio da técnica de ultrassom de alta intensidade (HIUS), sendo caracterizadas através da microscopia de força atômica (MFA) e difratometria de raios X (DRX). Desta forma, foi possível produzir nanofibrilas de celulose com diâmetros entre 9 e 28 nm, em conformidade com o indicado na literatura. O difratograma apresentou picos localizados em $2\theta \approx 15^\circ$, $16,5^\circ$, $22,5^\circ$ e $34,3^\circ$, os quais indicam a presença dos planos cristalinos (011), (-111), (022) e (-231), típicos de celulose I. Observou-se que o procedimento HIUS não promoveu alterações no polimorfo da celulose, bem como ocorreu uma redução no índice de cristalinidade do material em virtude da degradação de regiões cristalinas da celulose. Assim, foi possível produzir nanofibrilas de celulose a partir dos resíduos da indústria de taninos por meio de uma metodologia *eco-friendly*.

Palavras-chave: Nanocelulose; HIUS; *Eco-friendly*.

*Abstract: Cellulose nanofibrils are nanometric particles, which has interested the scientific community due to its properties. Several researches have been developed regarding the production of these nanostructures from renewable sources. Then, the present paper aimed to produce and characterize the cellulose nanofibrils from black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild.) bark residues, which are generated by the tannins industry. The cellulose nanoparticles were produced by the high intensity ultrasound (HIUS) technique, and characterized through atomic force microscopy (AFM) and diffractometry X ray (DXR). Thereby, it was possible to produce cellulose nanofibrils with a diameter in the range of 9 to 28 nm, as indicated by the literature. The diffractograms analysis presented peaks located at $2\theta \approx 15^\circ$, 16.5° , 22.5° e 34.3° , which indicate the*

presence of the crystalline planes (011), (-111), (022) e (-231), typically observed in cellulose I. It was observed that the HIUS procedure has not changed the cellulose polymorph, as well as led to a reduction on crystallinity index of the material due to the degradation of cellulose crystalline region. Then, it was possible to produce cellulose nanofibrils from the tannin industry residues through an ecofriendly technique.

Keyword: Nanocellulose; HIUS; Eco-friendly.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável consiste em uma necessidade da sociedade em virtude do seu impacto na qualidade de vida, sendo objeto de preocupação de diversos órgãos, entre eles a Organização das Nações Unidas (ONU). Diante do exposto, diversas iniciativas tem sido desenvolvidas por este órgão, entre eles a proposta dos chamados Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, sendo estes compostos por 17 iniciativas, entre elas assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis (ONU, 2023). Desta forma, no decorrer dos últimos anos diversas alternativas tem sido propostas no âmbito da pesquisa científica visando conciliar o conhecimento técnico com práticas ambientalmente amigáveis, desenvolvendo procedimentos e produtos denominados *eco-friendly* (Oliveira, 2012; Nowotna et al., 2019).

A nanocelulose consiste em um material em escala nanométrica que tem sido alvo de diversas pesquisas devido às suas propriedades que vão desde baixa massa específica, biodegradabilidade, elevadas propriedades térmicas e mecânicas, elevada razão de aspecto, até a sua superfície quimicamente adaptável, tornando-a versátil para as mais diversas aplicações (Phanthong et al., 2018; Mokhena et al., 2021; Khalid et al., 2021). A literatura reporta a produção destas nanoestruturas por meio de diferentes matérias-primas, tais como celulose bacteriana, tunicados e celulose vegetal (Khalid et al., 2021). Diversos estudos têm sido conduzidos a respeito do emprego de celulose vegetal como matéria-prima na produção de nanocelulose, especialmente biomassas

residuais de agroindústrias, tais como: cascas de eucalipto (Vieira, 2018), casca de abacaxi (Camacho et al., 2017), casca de cacau (Souza, 2021) e casca de acácia-negra (Taflick et al., 2017).

Vale ressaltar que há diversos procedimentos empregados na obtenção de nanopartículas de celulose a partir de resíduos agroindustriais, tais como: hidrólise ácida (Flauzilino Neto et al., 2012; Ditzel et al., 2017), hidrólise enzimática (Alonso-Lerma et al., 2020), oxidação catalítica (Shen et al., 2017; Hassan et al., 2021), microfluidização de alta pressão (Li et al., 2014; Otoni et al., 2018) ultrassom de alta intensidade (Sutka et al., 2013; Wang et al., 2015; Szymanska-Chargot et al., 2022), entre outras. A metodologia de ultrassom de alta intensidade (HIUS) se destaca em virtude do seu aspecto ambientalmente amigável, o qual é atribuído ao fato de não gerar resíduos danoso ao meio ambiente, tendo seu mecanismo de funcionamento baseado no efeito de cavitação sob alta frequência, o qual desintegra gradualmente as microfibras em nanofibras (Zhao et al., 2007; Pradhan et al., 2022).

Desta forma, o presente trabalho propõe a produção de nanofibrilas de celulose, visando integrar o reaproveitamento dos resíduos da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) com o emprego da tecnologia *eco-friendly* de ultrassom de alta intensidade (HIUS), bem como avaliar as suas propriedades morfológicas e cristalinas.

METODOLOGIA

A casca de acácia-negra esgotada foi doada pela empresa SETA S.A. (Estância Velha, Rio Grande do Sul). A extração das fibras de celulose foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Rodrigues et al. (2022), ilustrado pela Figura 1. Desta forma, o material foi moído em um moinho de facas, e então peneirado a fim de selecionar uma fração composta por partículas com <1 mm. Realizou-se a remoção de extrativos do material por meio de uma extração sequencial em sohxlet com hexano/etanol/água por 6h, sendo encaminhado para secagem em estufa, a 50°C por 18 h, ao fim do período

reacional. A etapa de deslignificação foi conduzida através do tratamento das fibras com solução de NaOH 6% (m/v) a 65°C por 2,5 h, considerando uma proporção de 3:100 (g:mL), uma vez tratadas, as fibras foram filtradas a vácuo, neutralizadas e secas em estufa a 50°C por 18 h. Realizou-se, ainda, o branqueamento das fibras com solução de clorito de sódio 1,7% (m/v) e tampão acetato a 80°C por 4 h, com uma proporção de 1:100 (g:mL), em que ao fim do período reacional o material foi encaminhado para filtração a vácuo, neutralização e secagem em estufa a 50°C por 18 h, obtendo as microfibras de celulose (MFC).

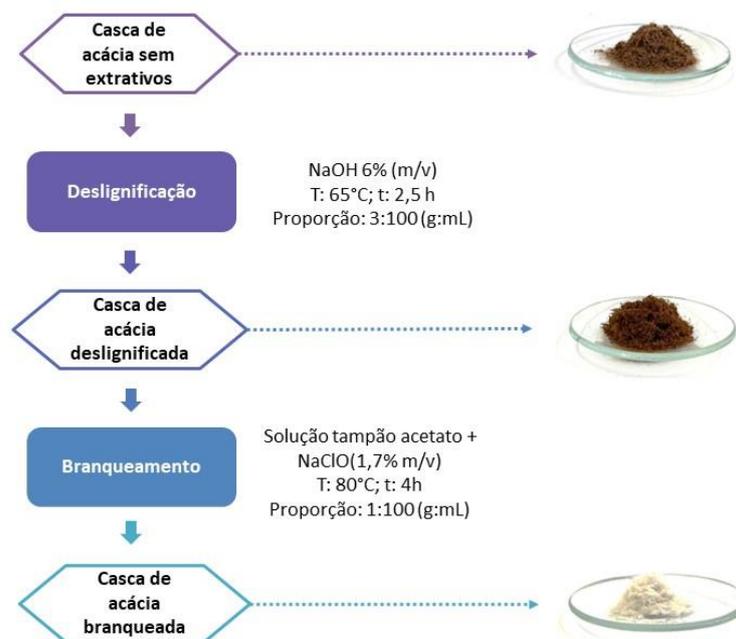


Figura 1. Fluxograma da obtenção das microfibras de celulose

Visando a produção das nanofibrilas de celulose, preparou-se uma suspensão 1% (m/v) de MFC em água destilada (Figura 2), a qual foi encaminhada a um sonicador ultrassônico (ECOSONICS – ULTRONIQ QR 500, Brasil) com potência máxima de 550 W, ajuste de potência de 99% e frequência ultrassônica de 20 kHz, durante 30 minutos. O material foi centrifugado a 3000 rpm por 10 min tendo como objetivo a separação das nanofibrilas de celulose (sobrenadante) das microfibras (precipitado). As nanofibrilas de celulose (NFC)

foram coletadas com o auxílio de uma pipeta, e então armazenadas a 4°C até as análises de caracterização, conforme procedimento adaptado de Cheng et al. (2009).

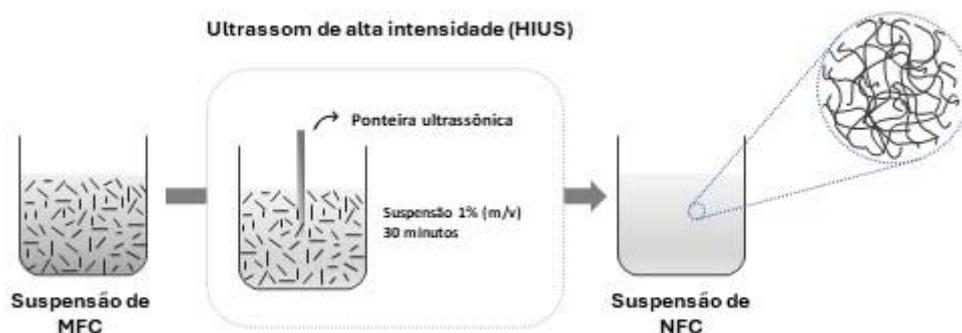


Figura 2. Produção das nanofibrilas de celulose (NFC) via HIUS

A respeito da caracterização das amostras MFC e NFC, a análise morfológica foi realizada em um microscópio de força atômica (Agilent Technologies 5500). Para isto, cerca de 20 μL de suspensão da amostra foi depositada sob uma lâmina de mica, seca em temperatura ambiente e então encaminhada para análise. As imagens foram geradas em temperatura ambiente, pelo modo contato, com ponteira PPP-CONT (NANOSENSORS, constante de força 0,2 N/m, frequência de ressonância 13 kHz). A captura e análise das imagens foram realizadas por meio dos softwares Pico View 1.14.4 (MOLECULAR IMAGING CORPORATION) e Gwyddion, respectivamente. O índice de cristalinidade (IC), e a identificação dos planos cristalinos do material foram avaliados por meio de um difratômetro de raios X (Rigaku, modelo ULTIMA IV, Japão) baseado na intensidade difratada, conforme indicado por Segal et al. (1959). O IC foi quantificado de acordo com a Equação 1, onde I_{002} corresponde a fração cristalina em um ângulo de difração de $2\theta \approx 22^\circ$, e I_{am} está relacionado

a intensidade da fase amorfa localizada no menor intensidade do difratograma em um ângulo de difração correspondente a $2\theta \approx 18^\circ$.

$$CrI (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra as imagens obtidas por meio da microscopia de força atômica, através da qual é possível perceber que o procedimento de ultrasonicação promoveu a produção de nanopartículas de celulose com diâmetro entre 9 e 28 nm, as quais foram classificadas como nanofibrilas de celulose devido às suas características morfológicas (Khalid et al., 2021). Tais valores estão de acordo com o observado por outros autores, ao empregarem o mesmo método para produção de nanopartículas de celulose, os quais obtiveram valores entre 15 e 26 nm para nanofibrilas de celulose provenientes de outras matérias-primas vegetais (Zhao et al., 2007; Li et al., 2012; Sutka et al., 2013; Huerta et al., 2019; Shahi et al., 2020; Szymanska-Chargot et al., 2022).

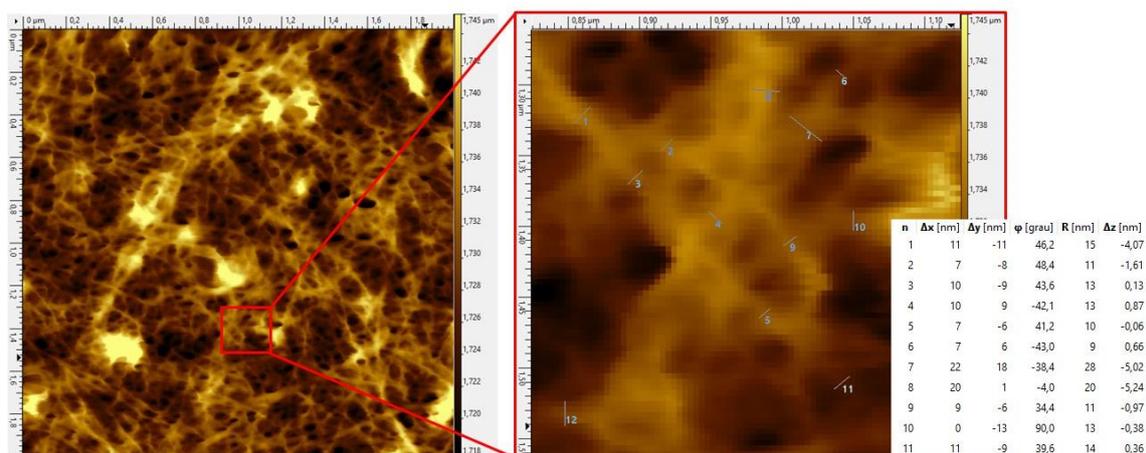


Figura 3. Morfologia das nanofibrilas de celulose (NFC)

Vale ressaltar que essa ampla faixa de diâmetro está diretamente relacionada às condições experimentais empregadas no processo de

ultrasonicação, bem como à matéria-prima (Li et al., 2012; Sutka et al., 2013; Koutsianitis et al., 2015; Wang et al., 2015; Szymanska-Chargot et al., 2022). Szymanska-Chargot et al. (2022), por exemplo, reportaram a obtenção de nanopartículas de celulose com 5,7 nm de diâmetro a partir da ultrasonicação da celulose proveniente de hastes de lúpulo durante 180 min. A discrepância entre os valores relatados por estes autores e os obtidos no presente trabalho pode ser associada às condições experimentais utilizadas no processo de ultrasonicação, visto que a dimensão das nanopartículas produzidas é inversamente proporcional ao tempo de reação, assim, o emprego de tempo reacional mais longo acarreta na produção de nanopartículas menores (Wang et al., 2009; Szymanska-Chargot et al., 2022).

A respeito do aspecto morfológico semelhante a uma rede, este foi também observado por Shahi et al. (2020), Sutka et al. (2013) e Zhao et al. (2007), podendo ser associado a um aumento na área superficial das fibras, o qual promove um fortalecimento das ligações intermoleculares de hidrogênio, e à interação hidrofílica entre as moléculas de celulose (Shahi et al., 2013; Wang et al., 2015). A análise de difratometria de raios X (Figura 4) permitiu a identificação dos planos cristalinos presentes na estrutura da MFC e NFC.

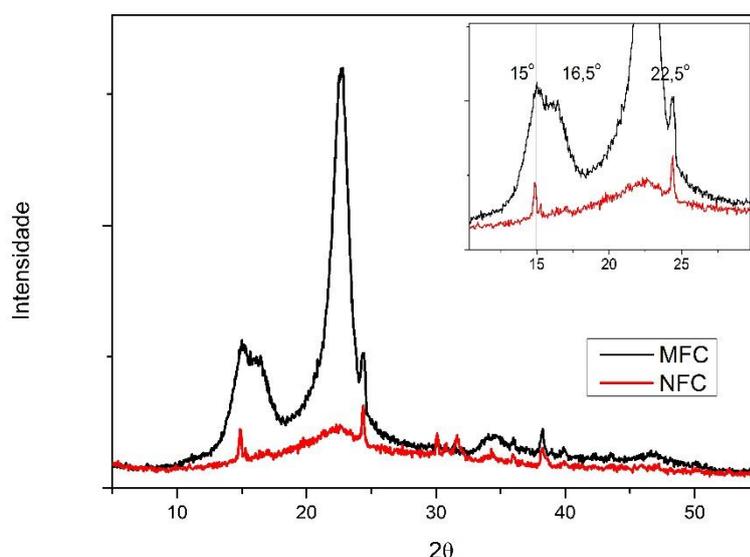




Figura 4. Índice de cristalinidade da celulose microcristalina (MFC) e celulose nanofibrilada (NFC)

Os picos localizados em $2\theta \approx 15^\circ$, $16,5^\circ$, $22,5^\circ$ e $34,3^\circ$ podem ser associados aos planos cristalinos (011), (-111), (022) e (-231) os quais são típicos da estrutura de celulose tipo I, sendo observado na celulose em seu estado nativo (Sosiati et al., 2017; Gunan et al., 2020; Borsoi et al., 2018). Observa-se que mesmo após a ultrasonicação estes picos se mantiveram, indicando que o processo não promoveu alterações no polimorfo de celulose (Szymanska-Chargot et al., 2022). Com relação aos picos localizados em cerca de em $2\theta \approx 24^\circ$, 30° e 38° , estes podem ser relacionados à presença de quartzo (Johar et al., 2012).

Observou-se, ainda, que o procedimento de produção das nanopartículas por meio da técnica de HIUS promoveu uma redução na intensidade dos picos característicos dos planos cristalinos de celulose, ocasionando uma alteração no índice de cristalinidade do material de 88,14 para 52,21%, sendo este comportamento também observado por outros autores (Li et al., 2012; Szymanska-Chargot et al., 2022; Perdoch et al., 2022). Szymanska-Chargot et al. (2022), por exemplo, observaram uma redução no índice de cristalinidade de 67 para 58,7% após o emprego da metodologia HIUS na produção de nanocelulose a partir de hastes de lúpulo. Este comportamento pode ser associado ao mecanismo de funcionamento do ultrassom de alta intensidade, o qual envolve a produção de bolhas, as quais promovem a desestruturação da biomassa ocasionando a produção das nanofibras (Zhao et al., 2007). De acordo com Li et al. (2012), o procedimento de ultrassom de alta intensidade pode ser considerado não-seletivo, promovendo a remoção tanto da fase amorfa quanto cristalina da celulose, onde a redução no índice de cristalinidade pode ser associada à quebra dos cristalitos que compõem a fase cristalina da celulose (Szymanska-Chargot et al., 2022).

Sosiati et al. (2017) indicaram, ainda, que o aumento ou decréscimo na cristalinidade do material após o emprego do HIUS também pode estar relacionado ao tipo de pré-tratamento aplicado na obtenção da celulose. Tendo

observado, também, uma redução no índice de cristalinidade ao produzir nanocelulose através dos mesmos procedimentos descritos no presente trabalho, tanto na etapa de obtenção da celulose quanto na produção nas nanopartículas de celulose.

Vale ressaltar que, considerando o interesse na obtenção de nanopartículas visando o seu emprego como reforço mecânico de matrizes poliméricas, a cristalinidade consiste em um parâmetro com grande influência. Em que a cristalinidade das nanofibrilas de celulose empregadas pode ser relacionada com a eficiência do reforço mecânico do material (Panthapulakkal e Sain, 2012). Desta forma, foi possível diagnosticar a necessidade de estudos mais aprofundados acerca das condições experimentais empregadas, avaliando a sua influência nas características morfológicas e cristalinas na obtenção das nanopartículas de celulose.

CONCLUSÃO

O presente estudo indicou que a técnica de HUIS apresenta potencial promissor na produção de nanofibrilas de celulose a partir de resíduos de casca de acácia-negra, sendo uma alternativa sustentável para o seu reaproveitamento. Foi possível produzir nanopartículas de celulose com diâmetro entre 9 e 28 nm, e cristalinidade de 52,51%. No entanto, ainda se mostra necessário o desenvolvimento de estudos mais aprofundados a respeito das condições empregadas na obtenção de nanopartículas de celulose, tendo em vista compreender melhor os efeitos destas nas características morfológicas e cristalinas das nanopartículas para posterior aplicação como reforço mecânico de matrizes poliméricas.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Pampa pela infraestrutura, à CAPES, FAPERGS e CNPq pelo aporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALONSO-LERMA, B.; et al. High performance crystalline nanocellulose using an ancestral endoglucanase. **Communications Materials**, [S. l.], v. 1, n. 57, p. 1-10, 2020.
- BORSOI, C. et al. Grape stalk fibers as reinforcing filler for polymer composites with a polystyrene matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 23, p. 1-10, 2019.
- CAMACHO, M. et al. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Derived from Pineapple Peel Residues. **Journal of Renewable Materials**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 1-9, 2017.
- CHENG, Y. et al. Evaluation of High Solids Alkaline Pretreatment of Rice Straw. **Applied Biochem Biotechnology**, [S. l.], v. 162, p. 1768-1784, 2010.
- DITZEL, F. I. et al. Caracterização da nanocelulose extraída a partir da farinha de madeira de pinus. In: **CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL**, 50., 2017, São Paulo. Anais [...] São Paulo: ABTCP, 2017.
- FLAUZILINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. **Industrial Crops & Products**, [S. l.], v. 42, p. 480-488, 2013.
- GUNAN, I. B. W. et al. Enhanced delignification of corn straw with alkaline pretreatment at mild temperature. **Rasayan J. Chem.**, [S. l.], v. 13, p. 1022-1029, 2020.
- HASSAN, S. H. et al. TEMPO-oxidized nanocellulose films derived from coconut residues: Physicochemical mechanical and electrical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 180, p. 392-402, 2021.
- HUERTA, R. R.; SILVA, E. K.; EL-BIALY, T.; SALDANA, M. D. A. Clove essential oil emulsion-filled cellulose nanofiber hydrogel produced by high-intensity ultrasound technology for tissue engineering applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 64, p. 104845, 2020.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 37, p. 93-99, 2012.

- KHALID, M. Y. et al. Recent advances in nanocellulose-based different biomaterials: types, properties, and emerging applications. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 14, p. 2601-2623, 2021.
- KOUTSIANITIS, D. et al. Properties of ultrasound extracted bicomponent lignocellulose thin films. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 23, p. 148-155, 2015.
- LI, W.; YUE, J.; LIU, S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly (vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 19, p. 479-485, 2012.
- MOKHENA, T. C. et al. Mechanical properties of cellulose nanofibril papers and their bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v.273, p. 118507, 2021.
- NOWOTNA, A.; PIETRUSKA, B.; LISOWSKI, P. Eco-Friendly Building Materials. **Central Europe Towards Sustainable Building**, [S. l.], v. 290, p. 12024, 2019.
- OLIVEIRA, C. M. B. **A Produção Científica em Sustentabilidade e a Contribuição da Ciência dos Materiais**. 2012. 169 f. Dissertação (Mestrado em Ciência, Tecnologia e Sociedade) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- ORGANIZACAO DAS NACOES UNIDAS (ONU). <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/12>. Acesso em 23/09/2023.
- OTONI, C. G. et al. High-pressure microfluidization as a green tool for optimizing the mechanical performance of all-cellulose composites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 6, p. 12727-12735, 2018.
- PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibril Films from Wood Fibre and Their Thermoplastic Polycarbonate Composites. **Hindawi Publishing Corporation**, [S. l.], v. 2012, p. 1-6, 2012.
- PHANTHONG, P. et al. Extraction of Nanocellulose from Raw Apple Stem. **Journal of the Japan Institute of Energy**, [S. l.], v. 94, p. 787-793, 2015.
- PRADHAN, D.; JAISWAL, A. K.; JAISWAL, S. Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 285, p. 119258, 2022.
- PERDOCH, W. et al. Influence of Nanocellulose Structure on Paper Reinforcement. **Molecules**, [S. l.], v. 27, p. 1-16, 2022.

RODRIGUES, T. L. et al. Efeitos das condições experimentais no processo de deslignificação dos resíduos da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) via pré-tratamento alcalino. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS**, 40., 2022, Uberlândia, *Anais eletrônicos*. Campinas: Galoa, 2022. p. 159164.

SHAHI, N. et al. Eco-Friendly Cellulose Nanofiber Extraction from Sugarcane Bagasse and Film Fabrication. **Sustainability**, [S. l.], v. 12, p. 1-15, 2020.

SHEN, X. et al. Comparison of Acid-hydrolyzed and TEMPO-oxidized Nanocellulose for Reinforcing Alginate Fibers. **Bioresources**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 8180-8198, 2017.

SOSIATI, H. et al. Morphology and crystallinity of sisal nanocellulose after sonication. **AIP Conference Proceedings**, [S. l.], v. 1877, p. 30003, 2017.

SOUZA, L. O. **Caracterização reológica e morfológica de nanocelulose da casca de cacau para aplicação no desenvolvimento de filmes biodegradáveis**. 2021. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2021.

SUTKA, A. et al. Characterization of Cellulose Microfibrils Obtained from Hemp. **Conference Paper in Materials Science**, [S. l.], v. 2013, p. 1-5, 2013.

SZYMANSKA-CHARGOT, M. et al. The Influence of High-Intensity Ultrasonication on Properties of Cellulose Produced from the Hop Stems, the Byproduct of the Hop Cones Production. **Molecules**, [S. l.], v. 27, p. 1-14, 2022.

T AFLICK, T. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (ácido láctico) com nanocristais de celulose obtidos da casca de acácia**. 2017. 115 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

VIEIRA, A. C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto biodegradada por "Pycnoporus sanguineus"**. 2018. 86 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.

WANG, S.; CHENG, W. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 113, p. 1270-1275, 2009.

WANG, H. et al. Isolating nanocellulose fibrils from bamboo parenchymal cells with high intensity ultrasonication. **De Gruyter**, [S. l.], v. 70, p. 1-9, 2015.

ZHAO, H.; FENG, X.; GAO, H. Ultrasound technique for extracting nanofibers from natural materials. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 90, p. 1-3, 2007