

OBTENÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA DE PHORMIUM TENAX PARA REFORÇO DE POLI(ACETATO DE VINILA)

Marina Borsuk Fogaça

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
marinaborsuk@hotmail.com

Talita Szlapak Franco

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
talitaszlapak@gmail.com

Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
tsydenstricker@gmail.com

Rozane de Fátima Turchiello

Departamento Acadêmico de Física – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Brasil.
turchiel@utfpr.edu.br

Sergio Leonardo Gómez

Departamento de Física – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Brasil.
sgomez@uepg.br

Resumo: Diante da necessidade de serem encontradas fontes lignocelulósicas alternativas às lenhosas convencionais, *Pinus* e *Eucalyptus*, para a produção de celulose nanofibrilada (CNF), as fibras da planta *Phormium tenax* são uma opção inovadora com bom potencial para reforço de polímeros. Acredita-se que as nanofibras poderão também ser aplicadas como reforço de papel e modificador das propriedades reológicas de cosméticos e de tintas. A preparação de CNF foi feita a partir de quatro tratamentos químicos (T1, T2, T3 e T4) seguidos de um tratamento mecânico em moinho coloidal. Os tratamentos objetivaram testar o uso da menor quantidade possível de reagentes poluentes, começando com água, etanol ou uma combinação desses materiais com NaOH. Foram determinados os teores de extrativos totais (T_{ET}) por meio da norma TAPPI T204 CM-07 e de lignina (T_L) por meio da norma TAPPI T13 WD-74, das fibras de *Phormium tenax* após os tratamentos químicos, bem como da serragem de suas folhas secas não tratadas. Foi realizada análise de Difração de Raios-X (DRX) das fibras para o cálculo do índice de cristalinidade (CrI) das amostras. Foi feita a análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das fibras e de filmes de CNF. Com as fibras provenientes de T3 e T4 obteve-se nanocelulose em gel, enquanto com aquelas provenientes de T1 e T2 obtiveram-se suspensões aquosas; assim percebe-se a necessidade da presença de NaOH para se atingir a consistência de gel. Os valores de T_{ET} foram 3,1%, 2,4%, 1,9%, 0,9% e 26,7% para T1, T2, T3, T4 e para a serragem, respectivamente. Os valores de T_L foram 16,2%, 17,2%, 9,5%, 6,1% e 23,8% para T1, T2, T3, T4 e para a serragem, respectivamente. Percebe-se que o tratamento 4, contendo NaOH e etanol, foi o mais efetivo na remoção de lignina e de extrativos totais. Com os resultados de DRX, os tratamentos 3 e 4, empregados na obtenção de nanocelulose de *Phormium tenax* mostram-se os mais adequados, tendo-se em vista os índices de cristalinidade obtidos, de 69,2% e 66%, respectivamente. Quanto à análise de FTIR, picos proeminentes a 1036 cm^{-1} indicam conteúdo de celulose, assim, verificou-se que as amostras com maior conteúdo de celulose são aquelas resultantes de T3 e T4.

Palavras-chave: Celulose nanofibrilada; *Phormium tenax*; Tratamentos químicos.

1. INTRODUÇÃO

A celulose, polímero mais abundante da Terra, tem sido um dos recursos naturais explorados por meio da nanociência para fins industriais, visando-se a obtenção do nanomaterial denominado nanocelulose, que além de ser biodegradável, de baixo custo e baixa toxicidade, também apresenta excelentes propriedades físico-mecânicas (Qasim *et al.*, 2021; Tanpichai *et al.*, 2022; Gabrielli e Frascioni, 2022).

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n pode ser extraída de diversas fontes, tais como plantas, algas, fungos, bactérias e tunicados, sendo estes os únicos animais que reconhecidamente secretam celulose. Nanocelulose é um material com, no mínimo,

uma de suas dimensões em escala nanométrica, podendo ser utilizada como reforço em compósitos (Zinge e Kandasubramanian, 2020; Low *et al.*, 2021).

A estrutura hierárquica da celulose de plantas organiza-se em quatro níveis hierárquicos: moléculas, fibrilas elementares (formadas por cadeias de celulose), microfibrilas e macrofibrilas. A parede celular secundária de fibras vegetais é constituída por um compósito de macrofibrilas de celulose, lignina e hemicelulose. As fibrilas elementares possuem domínios cristalinos e amorfos; estes podem ser facilmente quebrados se comparados aos domínios cristalinos, que possuem fortes ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila. A proporção de parte amorfa e de nanocristais varia de acordo com a espécie e com as condições de crescimento da planta (Tan *et al.*, 2019; Michelin *et al.*, 2020; Zwawi, 2021).

O principal constituinte de fibras vegetais lignocelulósicas é a celulose, que atua como reforço, seguida de hemicelulose e lignina, que possuem a função de matriz. Menores proporções de pectina, graxas e porções inorgânicas também podem estar presentes (Low *et al.*, 2021; Zwawi, 2021).

Ressaltando que a composição química de fibras vegetais é variável de acordo com a sua espécie. Outros fatores de influência em sua composição química são o clima e a idade da planta, além do processo adotado para sua extração (Shen e Sun, 2021).

A nanocelulose obtida a partir de plantas, de forma geral, pode ser classificada em dois grupos: nanocristais de celulose obtidos por hidrólise ácida e celulose micro ou nanofibrilada produzida por desintegração mecânica (Klemm *et al.*, 2021; Qasim *et al.*, 2021).

As rotas de síntese adotadas são determinantes não apenas na cristalinidade, mas também nas dimensões das estruturas finais, que podem variar de 6 a 100 nm em diâmetro e de 200 a 1800 nm em comprimento, no caso das CNF; e de 5 a 25 nm em largura e de 90 a 400 nm em comprimento, no caso dos CNC. Além das distinções em suas características dimensionais, uma diferença relevante encontra-se em suas propriedades mecânicas; as CNF são mais flexíveis e dúcteis, enquanto os CNC são mais rígidas e frágeis (Zinge e Kandasubramanian, 2020).

Phormium, uma planta relativamente pouco estudada, é uma monocotiledônea que embora os nativos da Nova Zelândia classifiquem em muitas variedades, os botânicos a subdividem apenas em *Phormium tenax* e *Phormium cookianum* (também conhecida como *Phormium colensoi*), conforme diferenças morfológicas, principalmente em suas flores e cápsulas de sementes (Newman *et al.*, 2005; Cruthers *et al.*, 2006).

A *Phormium tenax* é uma planta perene, nativa da Nova Zelândia, Chile e Argentina, cujas folhas apresentam largura entre 6 e 15 cm, e comprimento entre 1,6 e 4,3 m, também conhecida como *harakeke*, *Phormium tenax flax* ou linho neozelandês. Suas folhas crescem agrupadas, como um leque, sendo que a folha mais jovem cresce no centro e as mais velhas ao redor (Rosa *et al.*, 2011; Sammartino *et al.*, 2010).

A *Phormium tenax* tornou-se produto de exportação da Nova Zelândia, atingindo seu pico durante a Primeira Guerra Mundial, tendo as exportações diminuído antes da Segunda Guerra Mundial, e a última fábrica de mecanização e decapagem das fibras fechou no início da década de 1980, sendo seu uso limitado ao artesanato depois disto (Jayaraman e Halliwell, 2009).

O declínio do interesse comercial por *Phormium tenax* justificou sua investigação para outras aplicações (Fortunati *et al.*, 2013).

Rosa *et al.* (2010) avaliaram fibras técnicas de *Phormium tenax* quanto ao seu desempenho mecânico, por meio de ensaios de tração e das estatísticas de Weibull, para 3 comprimentos de fibras (20 mm, 30 mm e 40 mm), em ensaio de tração, repetindo-se 20 vezes para cada comprimento. O método de Weibull é utilizado para analisar estatisticamente dados de tração dispersos, por meio de uma função de distribuição cumulativa, que considera a dependência da resistência com o comprimento da fibra. Devido à não uniformidade da seção transversal das fibras, assim como a de outras fibras vegetais, mediu-se o diâmetro da fibra em cinco diferentes locais ao longo da fibra, com um microscópio óptico, e calculou-se a média. Calculou-se assim a área aparente de cada fibra, assumindo-se uma seção transversal circular. Esses autores verificaram que a resistência à tração diminui com o aumento do diâmetro da fibra. O módulo de Young também diminui com o aumento do diâmetro da fibra. Propriedades mecânicas em geral têm grande dispersão, por se tratarem de fibras naturais, o que representa uma desvantagem. A dispersão no módulo de Young é atribuída à microestrutura variável da *Phormium tenax* e possivelmente a danos provenientes do processo de extração. Há uma diminuição do alongamento à fratura e da resistência à tração com o aumento do comprimento; isto se deve ao aumento do número de imperfeições para comprimentos maiores.

Pickering e Stoof (2017) avaliaram a influência de diferentes concentrações de fibras de *Phormium tenax* (10%, 20% e 30% em peso) em filamentos de polipropileno reciclado para impressão 3D. As fibras receberam tratamento alcalino para remoção dos constituintes não celulósicos. Os filamentos com melhores propriedades de tração foram aqueles com 30% (em peso) de *Phormium tenax*, sendo a sua resistência à tração e módulo de Young 77% e 275% maiores, respectivamente, em comparação à matriz; além disso, apresentaram redução de encolhimento igual a 84% em relação à matriz.

Furtado *et al.* (2020) realizaram a caracterização química de fibras de *Phormium tenax* para reforço de compósitos de polipropileno, cujos constituintes resultantes foram: 44,27% de celulose, 13,2% de hemicelulose, 15,02% de lignina, 23,4% de extrativos totais e 4,11% de cinzas. As porcentagens dos principais nutrientes das folhas foram 72,2% de carbono e 22,5% de oxigênio. Além disso, determinou-se a sua hidrofobicidade de $87,99 \pm 2,56\%$ (Furtado *et al.*, 2020).

Di Giorgio *et al.* (2020) extraíram nanocelulose de *Phormium tenax* por meio de diferentes técnicas: CNC via hidrólise ácida a diferentes concentrações de H_2SO_4 , iguais a 50%, 55% e 60% (em peso) durante 5, 10, 15, 30 e 45 minutos, e CNF via desintegração mecânica; além disso, as CNF foram submetidas a tratamento enzimático com endoglucanases (CNF-E) e a tratamento com tetrametilpiperidina-1-oxil (CNF-T), e avaliaram-se suas propriedades estruturais e físico-químicas. Os índices de cristalinidade obtidos foram de $75,15 \pm 4,64\%$, $86,60 \pm 1,12\%$ e $78,44 \pm 0,59\%$ para as CNF, CNF-E e CNF-T, respectivamente. O potencial zeta foi de $-0,7 \pm 0,3$ mV, $-0,1 \pm 0,1$ mV e $-50,7 \pm 2,4$ mV, para as CNF, CNF-E e CNF-T, respectivamente. Para todas as técnicas houve pré-tratamento álcali das fibras e branqueamento, ao que os autores atribuem a ineficiência na obtenção de CNC (Di Giorgio *et al.*, 2020).

Palanisamy *et al.* (2021) produziram compósitos de borracha natural e fibras curtas não tratadas de *Phormium tenax*, aleatoriamente orientadas, em diferentes concentrações (10%, 20% e 30%) e com diferentes comprimentos (6, 10 e 14 mm), em um moinho de dois rolos. Os melhores resultados quanto às propriedades de tração, rasgo, dureza e resistência à abrasão foram observados para as fibras de 6 mm, de acordo com o aumento do teor de fibras presentes nos compósitos.

Paniz (2021) obteve celulose a partir de *Phormium tenax*, por meio de hidrólise alcalina, branqueamento e sonicação, sendo o seu teor igual a $62,34 \pm 5,64\%$, e o teor de hemicelulose igual a $12,89 \pm 5,09\%$. Removeram-se mais de 75% do teor lignina e 30% dos extrativos totais. O autor sugere repetir as etapas do tratamento álcali e do branqueamento, a fim de obter uma polpa mais pura.

O presente artigo compara 4 tratamentos químicos aos quais folhas de *Phormium tenax* foram submetidas, para extração de cellulose nanofibrilada a ser futuramente incorporada à matriz de poli(acetato de vinila).

2. METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados os procedimentos e materiais utilizados nas etapas realizadas para extração de nanocelulose de *Phormium tenax* e sua caracterização.

2.1 Extração de nanocelulose das fibras de *Phormium tenax*

As folhas de *Phormium tenax*, provenientes da cidade de Quatro Barras/PR, foram colhidas em junho de 2019, e secadas com convecção natural na cidade de Ponta Grossa/PR.



Figura 1. Folhas de *Phormium tenax*: (a) recém-colhidas; (b) secas
(Autoria própria, 2021)

Em janeiro de 2021 as folhas já secas foram cortadas manualmente em tiras com aproximadamente 5 cm de comprimento, e submetidas a quatro tratamentos químicos (Quadro 1), no Laboratório de Química da Madeira da UFPR, com o objetivo de remover lignina, extrativos, pectina e hemicelulose, e, dessa forma, liberar a celulose para posterior obtenção de CNFs por meio de desfibrilação mecânica. As condições gerais dos tratamentos foram hidromódulo de 1:4, a $140^\circ C$ durante 1 hora, sendo a razão de sólido e líquido de 1:12.

Quadro 1. Tratamentos químicos das fibras de *Phormium tenax* (Autoria própria, 2021)

	Descrição	Referência
Tratamento 1 (T1)	Folhas e água	—
Tratamento 2 (T2)	Organosolv (etanol) Etanol: água – 70: 30 46% etanol sobre massa seca	Adaptado de Robles <i>et al.</i> (2018)
Tratamento 3 (T3)	Álcali 15% NaOH P.A	—
Tratamento 4 (T4)	Álcali + Organosolv (etanol) 15% de NaOH 46% etanol sobre massa seca	Adaptado de Berhanu <i>et al.</i> (2018)

Após os tratamentos, a fração líquida foi removida por filtragem e a fração sólida foi enxaguada até se eliminar o licor escuro (Fig. 2).



Figura 2. *Phormium tenax* após enxágue
(Autoria própria, 2021)

Em seguida, a fração sólida passou por um digestor, ao qual foi adicionada água destilada; essa polpa bruta foi centrifugada antes da desfibrilação mecânica.

A desfibrilação mecânica foi realizada em um moinho Super Mascolloider, de modelo Masuko Sangyo, com distância de 0,1 mm entre os discos, à rotação de 1500 rpm, com consistência de 1%, sendo o número de passes igual a 10 para T1 e T2, e igual a 5 para T3 e T4.

Posteriormente, foram produzidos filmes por meio da técnica de *casting* com a nanocelulose em suspensão, obtida a partir de cada tratamento, para a sua caracterização.

2.2 Caracterização Química Parcial da *Phormium tenax*

Foram determinados os teores de extrativos totais e de lignina das fibras de *Phormium tenax* após os tratamentos químicos, bem como da serragem de suas folhas secas não tratadas, no Laboratório de Química da Madeira da UFPR. A serragem foi obtida em um moinho de facas Marconi, sendo a sua amostra retirada do conteúdo retido por uma peneira malha 60.

O teor de extrativos totais foi calculado de acordo com a norma TAPPI T204 CM-07 (2007). Para isto, pesaram-se 2 gramas secos de cada amostra, que foram transferidos para cartuchos de extração e colocados no extrator soxhlet. Foram colocadas duas pedrinhas de porcelana em cada balão volumétrico a ser utilizado na extração, ao qual foram adicionados 200 mL de solução 1:2 de etanol-tolueno. A bancada permaneceu ligada durante 6 horas, e após este período os cartuchos foram retirados e deixados secando, para perder o excesso de solvente. Em seguida, foram adicionados 200 mL de etanol 95% em cada balão volumétrico e o sistema foi remontado e a bancada permaneceu ligada durante 4 horas. Novamente os cartuchos foram retirados para perder o solvente residual. O “banho-maria” foi ligado em aproximadamente 100°C, e o material de cada cartucho foi transferido para Erlenmeyers, adicionando-se 500 mL de água destilada fervente a cada um deles, e tampando-os com um vidro de relógio para então permanecerem em “banho-maria” por 1 hora. Os cadinhos filtrantes a serem utilizados foram deixados em estufa para secarem e colocados em um dessecador para esfriarem; em seguida foram pesados em balança analítica. Filtrou-se o material de cada Erlenmeyer nestes cadinhos filtrantes, que permaneceram em estufa durante 24 horas, e após este período foram deixados em dessecador para esfriar. Em seguida, pesou-se cada um deles em balança analítica.

O teor de extrativos totais (T_{ET}) foi calculado por:

$$T_{ET} = \frac{P_{as} - (P_{ac} - P_c)}{P_{as}} \times 100 \quad (1)$$

sendo P_{as} a massa da amostra seca, P_{ac} a massa da amostra somada à do cadinho filtrante, e P_c a massa do cadinho filtrante.

O teor de lignina foi calculado de acordo com a norma TAPPI T13 WD-74 (2014). Pesou-se 1 grama secos de cada amostra, e seguiram-se as mesmas etapas de extração que aquelas adotadas para a determinação de extrativos totais. Os cadinhos filtrantes foram deixados em estufa, em seguida em dessecador e posteriormente foram pesados. Transferiu-se cada uma das amostras dos cartuchos para béqueres, aos quais foram adicionados 15 mL de ácido sulfúrico 72%, agitando-se essa mistura suavemente a cada 15 minutos, totalizando-se 2 horas de contato das amostras com o ácido sulfúrico. Em seguida, transferiu-se a mistura ácido-amostra para Erlenmeyers, sendo adicionados 560 mL de água destilada com temperatura entre 90 e 100°C. Os Erlenmeyers foram deixados em “banho-maria” a aproximadamente 100°C durante 4 horas. Após esfriarem, as misturas foram filtradas nos cadinhos filtrantes, tendo auxílio de água destilada e bomba a vácuo. Os cadinhos contendo o material residual permaneceram em estufa durante 24 horas, sendo pesados após terem sido resfriados em dessecador.

O teor de lignina (T_L) é dado por:

$$T_L = \frac{P_{ac} - P_c}{P_{as}} \times 100 \quad (2)$$

sendo P_{ac} a massa da amostra somada à do cadinho filtrante e P_c a massa do cadinho filtrante.

2.3 DRX dos filmes de CNF de *Phormium tenax*

As medidas de DRX foram realizadas no complexo de laboratórios multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (C-LABMU UEPG), por meio de um difratômetro de Raio X, de modelo Ultima IV/Rigaku, em análise rasante e varredura contínua.

O parâmetro 2θ inicial foi igual a 5,00 e 2θ final igual a 90,01, sendo o passo de 0,6 graus, a velocidade de 96 s.step⁻¹, o comprimento de onda de 1,541Å, a voltagem de operação de 45 kV e a corrente de 35 mA.

Calculou-se o índice de cristalinidade (CrI) das amostras de acordo com a equação de Segal (Segal et al., 1959).

$$CrI = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (3)$$

sendo I_{002} e I_{am} referentes aos picos de difração no plano cristalográfico (002) e à mínima intensidade, respectivamente.

2.4 FTIR da polpa bruta e dos filmes de CNF de *Phormium tenax*

As medidas de FTIR foram realizadas no C-LABMU UEPG, por meio de um espectrômetro infravermelho, de modelo IRPrestige-21 com acessório de refletância difusa, DRS-8000/ Shimadzu, em modo de análise de transmitância, com número de *scans* igual a 64 e a resolução igual a 2 cm⁻¹, sendo o intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, tanto para a polpa bruta, como para os filmes de CNF.

3. RESULTADOS

A seguir serão apresentados os resultados quanto à obtenção e caracterização de celulose nanofibrilada de *Phormium tenax*.

3.1 Extração de nanocelulose das fibras de *Phormium tenax*

Com as fibras provenientes dos tratamentos 3 e 4 obtiveram-se nanocelulose em gel, enquanto que com aquelas provenientes dos tratamentos 1 e 2 obtiveram-se suspensões aquosas.

Dessa forma, percebe-se a necessidade da presença de NaOH para se atingir a consistência de gel, que indica, no caso de fibras lignocelulósicas, como a *Phormium tenax*, que durante a moagem, as estruturas de sua parede celular e suas ligações de hidrogênio foram rompidas devido às forças de cisalhamento aplicadas com o disco rotativo, expondo as nanofibras (Aramburu, 2022).

Portanto, T3 e T4 podem ser considerados tratamentos adequados para obtenção de nanocelulose de *Phormium tenax*.

3.2 Caracterização Química Parcial da *Phormium tenax*

Os teores de extrativos e de lignina de *Phormium tenax* são apresentados na tabela a seguir, após os quatro tratamentos e também da serragem das folhas não tratadas.

Tabela 1. Teor (%) de extrativos e de lignina da serragem e da polpa bruta de *Phormium tenax* (Autoria própria, 2021)

	T1	T2	T3	T4	Serragem
Lignina	16,2	17,2	9,5	6,1	23,8
Extrativos totais	3,1	2,4	1,9	0,9	26,7

Quanto à serragem, os resultados podem ser comparados com os de Furtado *et al.* (2020), que avaliaram fibras não tratadas, obtendo valores de 15,02% e 23,4% para os teores de lignina e extrativos totais, respectivamente. Embora as folhas de *Phormium tenax* sejam provenientes da mesma localidade, a diferença em sua composição pode ser atribuída ao período de colheita, que no caso dos autores mencionados ocorreu na primavera, e no caso do presente estudo ocorreu no inverno.

Ressaltando que o método de preparação da nanocelulose e fatores tais como o solo, bem como outras características ambientais da região de origem da planta também influenciam a sua composição (Yildizhan *et al.*, 2018; Hussin *et al.*, 2019; Trache *et al.*, 2020; Omram *et al.*, 2021).

Como se observa na Tabela 1, o tratamento 4, contendo NaOH e etanol, foi o mais efetivo para remoção de lignina e de extrativos totais.

3.3 DRX dos filmes de suspensões e de géis de *Phormium tenax*

Os resultados de DRX dos filmes são mostrados na Figura 3.

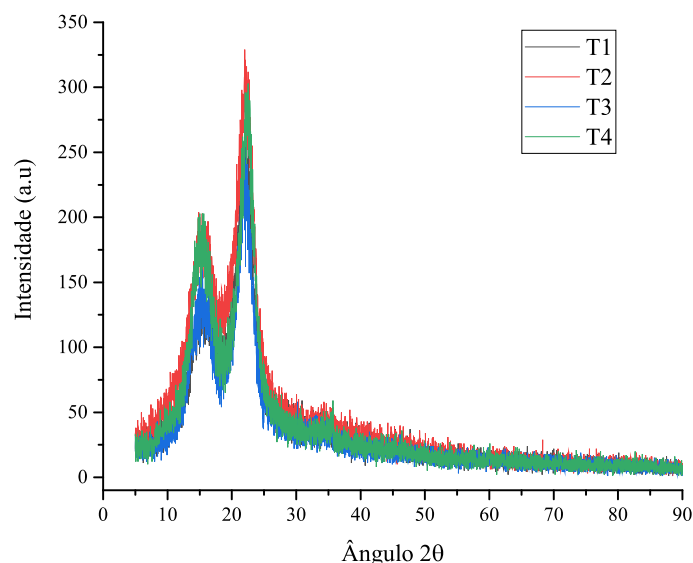


Figura 3. DRX dos filmes de suspensões e de géis de *Phormium tenax* (Autoria própria, 2021)

Os índices de cristalinidade dos filmes de suspensões (provenientes de T1 e T2) e de géis (provenientes de T3 e T4) de *Phormium tenax* são apresentados na Tabela 4.

Tabela 2. Índice de cristalinidade da nanocelulose de *Phormium tenax* (Autoria própria, 2021)

Tratamento	I_{002}	$I_{am}(2\theta=18^\circ)$	CrI (%)
T1	290 ($2\theta=22,54^\circ$)	107	63,1
T2	329 ($2\theta=22^\circ$)	127	61,4
T3	260 ($2\theta=22^\circ$)	80	69,2
T4	303 ($2\theta=22,52^\circ$)	103	66,0

Os resultados do presente estudo podem ser comparados aos do trabalho de Duchemin e Staiger (2009), no qual avaliaram a influência de tratamentos em fibras de *Phormium tenax* para aplicação em biocompósitos. O objetivo do estudo dos autores mencionados era maximizar o conteúdo de celulose das fibras por meio de tratamento térmico, álcali-térmicos, e um novo método térmico-enzimático-térmico. Fibras não tratadas tiveram CrI de 58,8%, fibras tratadas termicamente tiveram CrI de 64,7%, e o máximo CrI foi obtido para as fibras submetidas ao tratamento álcali-térmico, sendo 75,2% o seu valor. Para as fibras tratadas pelo método inovador o seu CrI foi de 67,8%.

Os tratamentos 3 e 4, empregados na obtenção de nanocelulose de *Phormium tenax* mostram-se os mais adequados, tendo-se em vista os índices de cristalinidade obtidos, de 69,2 e 66%, respectivamente. Salienta-se que fibras com alta cristalinidade podem promover maior reforço em materiais compósitos (Rosa *et al.*, 2012).

Como o teor de lignina de T1 e T2 é bem mais alto do que de T3 e T4, conforme pode ser observado na Tabela 1, eram esperados maiores índices de cristalinidade para T3 e T4 pois a lignina é amorfa (Serra-Parareda *et al.*, 2021). Removida a lignina após T3 e T4, aumentou-se o teor de celulose, que é semicristalina, e consequentemente elevaram-se os índices de cristalinidade das amostras submetidas a esses tratamentos.

3.4 FTIR da polpa bruta e de filmes de CNF de *Phormium tenax*

Os resultados de FTIR da polpa bruta de *Phormium tenax* são apresentados na Figura 4.

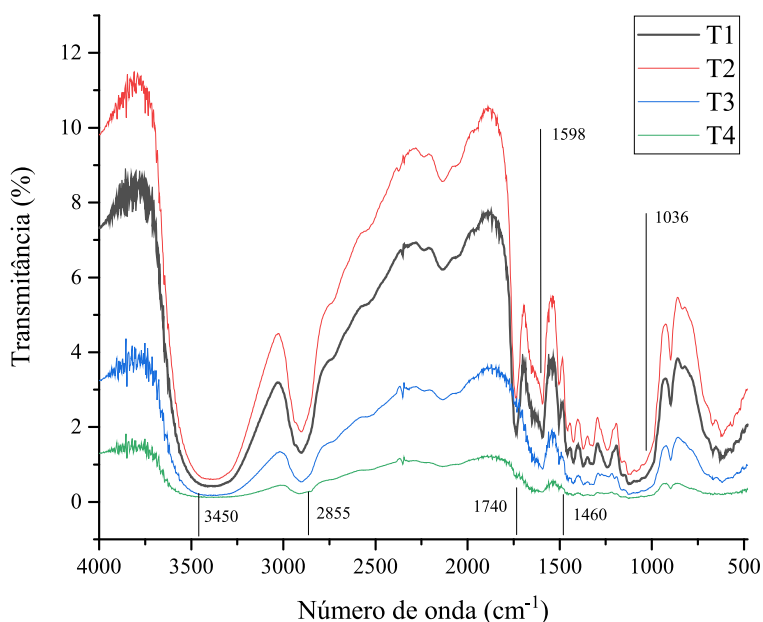


Figura 4. FTIR da polpa bruta de *Phormium tenax*
(Autoria própria, 2022)

As bandas em 3450 cm^{-1} são características da vibração das ligações de hidrogênio em grupos -OH, indicando a presença de hemicelulose (Puglia *et al.*, 2014). As bandas em 2855 cm^{-1} referem-se ao estiramento de C-H na lignina (Duchemim e Staiger, 2009; Leal, 2018). Bandas em 1740 cm^{-1} indicam a presença de hemicelulose, e em 1598 cm^{-1} estão associadas à vibração do anel aromático de lignina, e em 1460 cm^{-1} à deformação em C-H na lignina (Duchemim e Staiger, 2009). Picos proeminentes a 1036 cm^{-1} indicam conteúdo de celulose (Fortunati *et al.*, 2013), assim, verifica-se que a 1036 cm^{-1} as amostras com maior conteúdo de celulose são aquelas resultantes de T3 e T4.

Os resultados de FTIR dos filmes de CNF de *Phormium tenax* são apresentados na Figura 5.

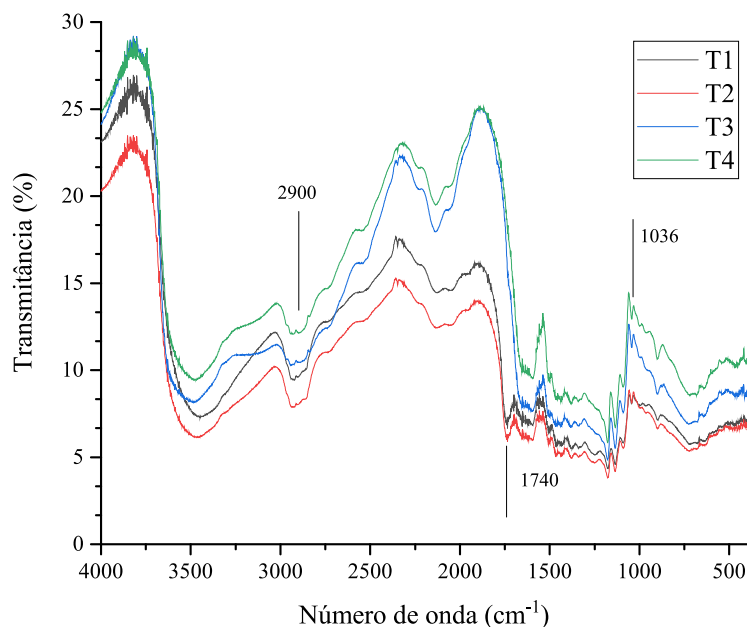


Figura 5. FTIR dos filmes de CNF de *Phormium tenax*
(Autoria própria, 2022)

As bandas em torno de 2900 cm^{-1} são relacionadas à vibração de estiramento de ligações -CH, referentes à porção amorfa de celulose (Duchemin e Staiger, 2009; Leal, 2018). Bandas em 1740 cm^{-1} indicam a presença de hemicelulose. Picos proeminentes a 1036 cm^{-1} , assim como na Figura 4, indicam conteúdo de celulose (Fortunati *et al.*, 2013). Portanto, observa-se que os tratamentos 3 e 4 foram os mais eficientes na obtenção de celulose de *Phormium tenax*.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após os quatro tratamentos químicos das folhas de *Phormium tenax*, apenas das fibras provenientes de T3 e T4 obteve-se nanocelulose em gel, tornando-se evidente a necessidade da presença de NaOH para se atingir a consistência de gel.

Conforme os resultados da caracterização química parcial, com teores de extrativos totais iguais a 3,1%, 2,4%, 1,9%, 0,9% e 26,7% para T1, T2, T3, T4 e para a serragem, respectivamente, e com teores de lignina iguais a 16,2%, 17,2%, 9,5%, 6,1% e 23,8% para T1, T2, T3, T4 e para a serragem, respectivamente, nota-se que o tratamento 4, contendo NaOH e etanol, foi o mais efetivo na remoção de lignina e de extrativos totais.

A partir dos resultados de DRX, os tratamentos 3 e 4, que apresentaram índices de cristalinidade de 69,2% e 66%, respectivamente, mostram-se os mais adequados na obtenção de nanocelulose de *Phormium tenax*.

A análise de FTIR, com picos proeminentes a 1036 cm^{-1} indicando conteúdo de celulose, confirmam a eficiência dos tratamentos 3 e 4.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa de doutorado da primeira autora, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa da terceira autora. Os autores também agradecem à Universidade Estadual de Ponta Grossa pela disponibilidade do C-LABMU UEPG.

6. REFERÊNCIAS

- Aramburu, A.B., 2022. *Matriz cimentícia reforçada com celulose microfibrilada tratada com álcool furfurílico*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- Berhanu, H., Kiflie, Z., Neiva, D., Gominho, J., Feleke, S., Yimam, A. e Pereira, H., 2018. Optimization of ethanol-alkali delignification of false banana (*Ensete ventricosum*) fibers for pulp production using response surface methodology. *Industrial Crops and Products*, Vol. 126, p. 426-433.
- Cruthers, N.M., Carr, D.J., Laing, R.M. e Niven, B.E., 2006. Structural Differences among Fibers from Six Cultivars of Harakeke (*Phormium tenax*, New Zealand flax). *Textile Research Journal*, Vol. 76, n. 8, p. 601-606.
- Di Giorgio, L., Salgado, P., Dufresne, A. e Mauri, A.N., 2020. Nanocelluloses from phormium (*Phormium tenax*) fibers. *Cellulose*, p. 1-16.
- Duchemin, B. e Staiger, M.P., 2009. Treatment of Harakeke Fiber for Biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, n. 5, p. 2710-2715.
- Fortunati, E., Puglia, D., Monti, M., Peponi, L., Santulli, C., Kenny, J. M. e Torre, L., 2013. Extraction of cellulose nanocrystals from *Phormium tenax* fibres. *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 21, p. 319-328.
- Furtado, F., Flores-Sahagun, T.S., Franco, T.S. e Corrêa, H.L., 2020. Caracterização da *Phormium tenax* para uso como reforço em compósito de polipropileno. In: Azevedo, E.M. (org.). *A Química nas Áreas Natural, Tecnológica e Sustentável*. Ponta Grossa: Atena, p. 56-66.
- Gabrielli, V. e Frascioni, M., 2022. Cellulose-based functional materials for sensing. *Chemosensors*, Vol. 10, n. 352, p. 1-34.
- Hussin, M.H., Trache, D., Chuir, C.T.H., Fazita, M.R.N., Haafiz, M.K.M. e Hossain, M.S., 2019. Extraction of cellulose nanofibers and their eco-friendly polymer composites. In: Inamuddin, S.T., Raghvendra, K.M. e Abdullah, M.A. (ed.). *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*. Reino Unido, Springer, p. 653-691.
- Jayaraman, K. e Halliwell, R., 2009. Harakeke (*Phormium tenax*) fibre-waste plastics blend composites processed by screwless extrusion. *Composites: Part B*, Vol. 40, n. 7, p. 645-649.
- Klemm, D., Welcke, K.P., Kramer, F., Richter, T., Raddatz, V., Fried, W., Nietzsche, S., Bellman, T. e Fischer, D., 2021. Biotech nanocellulose: A review on progress in product design and today's state of technical and medical applications. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 254, p. 1-16.
- Leal, M.R., 2018. *Preparação e caracterização de nanofibras de celulose obtidas a partir de fibra de paina e avaliação em compósitos de poli(acetato de vinila) - PVAC*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- Low, D., Supramanian, J., Soottitantawat, A., Charinpanitkul, T., Tanthapanichakoon, W., Tan, K.W. e Tang, S.Y., 2021. Recent developments in nanocellulose-reinforced rubber matrix composites: a review. *Polymers*, Vol. 13, n. 4, p. 1-35.
- Michelin, M., Gomes, D.G., Romaní, A., Polizeli, M.L.T.M. e Teixeira, J.A., 2020. Nanocellulose production: Exploring the enzymatic route and residues of pulp and paper industry. *Molecules*, Vol. 25, n. 15, p. 1-36.
- Newman, R.H., Tauwhare, S.E.K., Scheele, S. e Kanawa, R.T., 2005. Leaf-fiber lignins of *Phormium* varieties compared by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Holzforschung*, Vol. 59, n. 2, p. 147-152.

- Omran, A.A.B., Mohammed, A.A.B.A., Sapuan, S.M., Olyas, R.A., Asyraf, M.R.M., Kaloer, S.S.R. e Petru, M., 2021. Micro- and nanocellulose in Polymer composite materials: a review. *Polymers*, Vol. 13, n. 2, p. 231-266.
- Palanisamy, S., Mayandi, K., Palaniappan, M., Alavudeen, A., Rajini, N., Camargo, F. V. e Santulli, C., 2021. Mechanical properties of phormium tenax reinforced natural rubber composites. *Fibers*, Vol. 9, p. 1-12.
- Paniz, O.G., 2021. *Obtenção de celulose e nanocelulose a partir de biomassas marinhas e linho neozelandês*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- Pickering, K.L. e Stooft, D.B., 2017. Sustainable composite fused deposition modelling filament using post-consumer recycled polypropylene. *Journal of Composites Science*, Vol. 1, n. 17, p. 1-15.
- Puglia, D., Santulli, C., Sarasini, F., Kenny, J. M. e Valente, T., 2014. Thermal and mechanical characterisation of Phormium tenax-reinforced polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 27, p. 1493-1503.
- Qasim, U., Osman, A.I., Muhtaseb, A.H.A., Farrel, C., Abri, M.A.A., Ali, M., Vo, D.V.N., Jamil, F. e Rooney, D.W., 2021. Renewable cellulosic nanocomposites for food packaging to avoid fossil fuel plastic pollution: a review. *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 19, p. 613-641.
- Robles, E., Fernández-Rodríguez, J., Barbosa, A. M., Gordobil, O., Carreño, N. L. V. e Labidi, J., 2018. Production of cellulose nanoparticles from blue agave waste treated with environmentally friendly processes. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 183, p. 294-302.
- Rosa, I.M., Kenny, J.M., Puglia, D., Santulli, C. e Sarasini, F., 2010. Tensile behavior of New Zealand flax (Phormium tenax) fibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 29, n. 23, p. 3450-3454.
- Rosa, I.M., Iannoni, A., Kenny, J.M., Puglia, D., Santulli, C., Sarasini, F. e Terenzi, A., 2011. Poly(lactic acid)/Phormium tenax composites: morphology and thermo-mechanical behavior. *Polymer Composites*, Vol. 32, p. 1362-1368.
- Rosa, S.M.L., Rehman, N., Miranda, M.I.G., Nachtigall, S.M.B e Bica, C.I.D., 2012. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 87, n. 2, p. 1131-1138.
- Sammartino, L.E.K., Aranguren, M.I. e Reboredo, M.M., 2010. Chemical and mechanical characterization of two south-American plant fibers for polymer reinforcement: Caranday Palm and Phormium. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, p. 2236-2245.
- Segal, L., Creely, J.J., Martin Jr., A.E. e Conrad, C.M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, Vol. 29, n. 10, p. 786-794.
- Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Sanchez-Salvador, J.L., Campano, C., Pèlach, M.A., Mutjé, P., Negro, C. e Delgado-Aguillar, M., 2021. Tuning morphology and structure of non-woody nanocellulose: ranging between nanofibers and nanocrystals. *Industrial Crops & Products*, Vol. 171, p. 113877.
- Shen, X. e Sun, R., 2020. Recent advances in lignocellulose prior-fractionation for biomaterials, biochemicals, and bioenergy. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 261, p. 1-15.
- Tan, K., Heo, S., Foo, M., Chew, I.M. e Yoo, C., 2019. An insight into nanocellulose as soft condensed matter: challenge and future prospective toward environmental sustainability. *Science of the Total Environment*, Vol. 650, p. 1309-1326.
- Tanpichai, S., Boonmahitthisud, A., Soykeabkaew, N. e Ongthip, L., 2022. Review of the recent development in all-cellulose nanocomposites: properties and applications. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 286, 119192.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry TAPPI T222 om-21: Acid-insoluble lignin in wood and pulp, Atlanta (USA) 2009.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry TAPPI T204 CM-07: Solvent Extractives of Wood and Pulp, Atlanta (USA) 2007.
- Trache, D., Tarchoun, A.F., Derradji, M., Hamidon, T.S., Masruchin, N., Rosse, N. e Hussin, H., 2020. Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, Vol. 8, p. 1-33.
- Yildizhan, S., Çalik, A., Oscandi, M. e Serin, H., 2018. Biocomposite materials: a short review of recente trends, mechanical and chemical properties and applications. *European Mechanical Science*, Vol. 2, n. 3, p. 83-91.
- Zinge, C. e Kandasubramanian, B., 2020. Nanocellulose based biodegradable polymers. *European Polymer Journal*, Vol. 133, p. 1-20.
- Zwawi, M., 2021. A review on natural fiber bio-composites, surface modifications and applications. *Molecules*, Vol. 26, n. 2, p. 1-28.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

OBTAINING NANOFIBRILLATED CELLULOSE FROM PHORMIUM TENAX FOR POLY(VINYL ACETATE) REINFORCEMENT

Marina Borsuk Fogaça

Post graduation Program in Mechanical Engineering, Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná, Brazil.
marinaborsuk@hotmail.com

Talita Szlapak Franco

Post-graduation Program in Forest Engineering, Federal University of Paraná, Curitiba, Brazil.
talitaszlapak@gmail.com

Thais Helena Sydenstricker Flores-Sahagun

Post graduation Program in Mechanical Engineering, Federal University of Paraná, Curitiba, Paraná, Brazil.
Post-graduation Program in Engineering and Materials Science, Federal University of Parana, Curitiba, Brazil.
tsydenstricker@gmail.com

Rozane de Fátima Turchiello

Academic Department of Physics – Federal University of Technology of Paraná, Ponta Grossa, Brazil.
turchiel@utfpr.edu.br

Sergio Leonardo Gómez

Department of Physics – Ponta Grossa State University, Ponta Grossa, Brazil.
sgomez@uepg.br

Abstract. *Given the need to find alternative lignocellulosic sources to conventional woody, Pinus and Eucalyptus, for the production of nanofibrillated cellulose (NFC), the fibers of the Phormium tenax plant are an innovative option with good potential for polymer reinforcement. It is believed that nanofibers could also be applied as a paper reinforcement and modifier of the rheological properties of cosmetics and paints. The preparation of CNF was made from four chemical treatments (T1, T2, T3 and T4) followed by a mechanical treatment in a colloidal mill. The treatments aimed to test the use of the least amount of polluting reagents possible, starting with water, ethanol or a combination of these materials with NaOH. The contents of total extractives (T_{ET}) were determined using the TAPPI T204 CM-07 standard and lignin (T_L) using the TAPPI T13 WD-74 standard, of Phormium tenax fibers after chemical treatments, as well as of sawdust of its dry, untreated leaves. X-ray Diffraction (XRD) analysis of the fibers was performed to calculate the crystallinity index (CrI) of the samples. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis of CNF fibers and films was performed. With fibers from T3 and T4, gel nanocellulose was obtained, while with those from T1 and T2, aqueous suspensions were obtained; thus, the need for the presence of NaOH to reach the gel consistency is perceived. T_{ET} values were 3.1%, 2.4%, 1.9%, 0.9% and 26.7% for T1, T2, T3, T4 and sawdust, respectively. The T_L values were 16.2%, 17.2%, 9.5%, 6.1% and 23.8% for T1, T2, T3, T4 and sawdust, respectively. It can be seen that treatment 4, containing NaOH and ethanol, was the most effective in removing lignin and total extractives. With the XRD results, treatments 3 and 4, used to obtain nanocellulose from Phormium tenax, are the most suitable, considering the crystallinity indexes obtained, of 69.2 and 66%, respectively. As for the FTIR analysis, prominent peaks at 1036 cm^{-1} indicate cellulose content, thus, it was found that the samples with the highest cellulose content are those resulting from T3 and T4.*

Keywords: Nanofibrillated cellulose; Phormium tenax; Chemical treatments.

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.