

MODIFICAÇÃO DA CELULOSE DE SISAL (*Agave sisalana*) COM POLI (ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA)

MORENO, Schiliene^{1M}; STRAPPA, Renata^{1M}; da GRAÇA, Denes^{2D}; CARDOSO, Gisélia¹

¹ Universidade Federal de Sergipe, UFS, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PEQ), São Cristóvão/SE, schiliene@gmail.com, renatastrappa@hotmail.com, giselija8jun@gmail.com

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Programa- de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EPQB), Escola de Química (EQ), Rio de Janeiro/RJ, dagracadcs@yahoo.com.br

RESUMO

A celulose é um polímero natural, renovável, atóxica, biodegradável e o mais abundante no planeta. Esta pode ter a sua estrutura modificada para adquirir propriedades distintas. Este estudo teve como objetivo modificar a celulose de sisal (*Agave sisalana*), a partir do seu xantato, com o poli (álcool vinílico) (PVA). A celulose foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), antes e após modificação. Os espectros de FTIR confirmaram a xantatização pelo aparecimento das bandas, de número de onda 1154 cm^{-1} e 965 cm^{-1} , que evidenciaram a presença do grupo -O-C(=S)-S , e a grafitação da celulose com o PVA pelo aparecimento da nova banda de número de onda 880 cm^{-1} , atribuída a ocorrência da reação de substituição do grupo -OH do C-6 da celulose.

PALAVRAS-CHAVE: modificação de celulose, FTIR, xantatização, PVA.

1. INTRODUÇÃO

A celulose é o polímero natural mais abundante e pode ser modificada por meio da introdução de novas moléculas na cadeia principal que alterem suas propriedades físico-químicas e a habilitem à obtenção de novos produtos.

As reações de modificação da celulose mais comuns são: esterificação, oxidação, grafitação e ligações cruzadas.¹

Estudos têm sido realizados para a modificação química da celulose, buscando obter materiais sensores,² adsorventes,^{3,4} para imobilização de enzimas,⁶ aprimorar propriedades termomecânicas,⁵ e alterar propriedades reológicas e de superfície.⁷

O presente trabalho buscou grafitar a celulose de sisal (*Agave sisalana*) com PVA, a partir de seu xantato, o qual foi obtido por meio de reação de hidroxila de substrato celulósico com dissulfeto de carbono em meio alcalino.⁸

2. METODOLOGIA

Materiais

Celulose de sisal (*Agave sisalana*) (CS), poli (álcool vinílico) (PVA) com peso molecular de 31.000-50.000 e com grau de hidrólise de 99% (Sigma-Aldrich[®]), ácido sulfúrico para sulfonação do PVA, hidróxido de sódio para promover a deshidroxilação da celulose, dissulfeto de carbono para termino da reação de formação do xantato, acetona para terminação da reação, todos da VETEC[®], com grau de pureza analítico e, usados sem purificação adicional.

Modificação da celulose

A modificação da celulose foi realizada em duas etapas: (i) obtenção do xantato celulósico e (ii) grafitação da celulose de sisal a partir do xantato celulósico.

(i) Obtenção do xantato celulósico

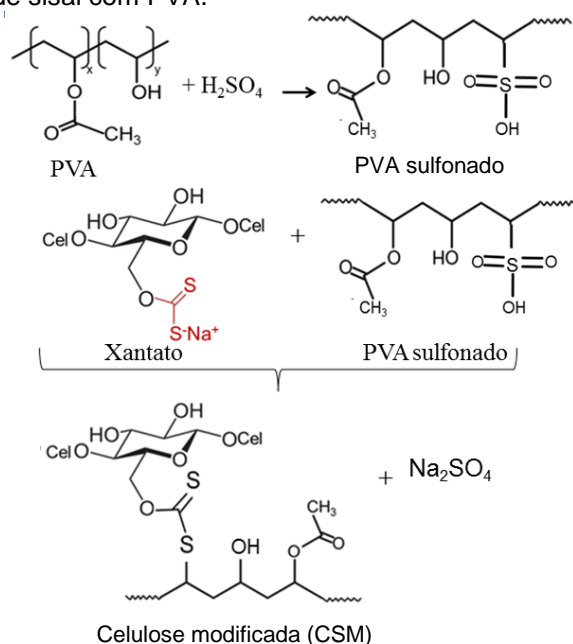
Antes do processo de xantatização a celulose foi submetida à moagem em moinho de bolas, e em seguida submetida à seleção granulométrica a tamanho médio de partícula de $250\text{ }\mu\text{m}$.

Para a obtenção do xantato, utilizou-se a metodologia descrita por Hirano et al.⁷, na qual o tratamento alcalino da celulose foi realizado com solução de NaOH 20% (m/v) durante 4 horas. A fração solúvel foi filtrada e a ela adicionada 2 mL de dissulfeto de carbono e mantido sob agitação magnética durante 2 horas, em temperatura ambiente.

(ii) Grafitação da celulose de sisal a partir do xantato celulósico

Antes da grafitação da celulose, o PVA foi solubilizado em solução aquosa de ácido sulfúrico 1% (v/v), a 70°C, por 1 hora, com agitação magnética. A esta solução foi adicionada o xantato a qual foi mantida em temperatura ambiente e agitação magnética durante 3 horas. Em seguida, a solução foi vertida em acetona, para finalização da reação de grafitação. A Figura 1, mostra de forma esquemática as reações envolvidas no processo de modificação da celulose.

Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo proposto para a modificação da celulose (CSM) a partir de xantato de celulose de sisal com PVA.



Caracterização de grupos funcionais presentes no sistema em estudo

Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para identificação da inserção do agente modificante (PVA) na cadeia da celulose, por meio do espectrofotômetro da marca Thermo Scientific, modelo Nicoletti S10, com varredura na faixa do número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, aplicando 64 scans de varredura e resolução de 1 cm^{-1} .

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR da celulose de sisal (CS), do PVA e da CSM são mostrados na Figura 2 (a, b, c).

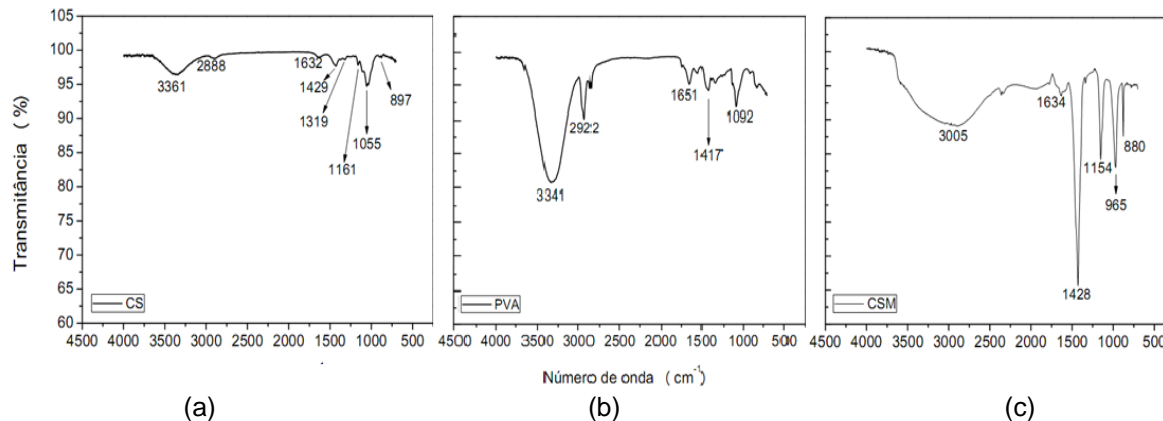
Na Figura 2(a), espectro da amostra de CS, observa-se a presença da banda de número de onda 3361 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento $-OH$; a banda de número de onda 2888 cm^{-1} , relacionada à deformação axial de $C-H$; as bandas de número de onda 1429 cm^{-1} e 1319 cm^{-1} , relacionadas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação $-CH_2$, respectivamente, a banda de número de onda 1161 cm^{-1} , que pode ser atribuída à deformação angular de ligações $C-O$; o número de onda 1055 cm^{-1} , atribuído à banda de absorção das ligações $C-O-C$, que representa a vibração do anel de piranose; e, o número de onda 897 cm^{-1} referente à ligações β -glicosídicas do anel de glicose da celulose,^{9,10} todos característicos da celulose.

Na Figura 2(b), espectro do PVA, observa-se a banda de número de onda 3341 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo $-OH$. Observa-se também, as bandas de número de onda 2922 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} e 1091 cm^{-1} correspondentes à vibração de estiramento assimétrica $-CH$, alongamento de carbonila $C=O$, vibração de flexão $C-H$ de $-CH_2$ e estiramento $C-O$ dos grupos acetila, respectivamente.^{11,12}

Na Figura 2(c), o espectro da CSM mostra a banda de número de onda 3005 cm^{-1} atribuída à vibração de alongamento do grupo $-OH$ presente na estrutura tanto da celulose quanto do PVA. Seu alargamento e perda de intensidade pode ser atribuído à perda de hidroxilas durante a reação de modificação e combinação de grupos $-OH$ com CS_2 ; observa-se também a banda de número de onda 1634 cm^{-1} corresponde aos grupos $C=O$, de número de onda 1154 cm^{-1} e 965 cm^{-1} fornecem a evidencia de exibição do grupo $-O-C(=S)-S$. Observa-se uma nova banda no número de onda 880 cm^{-1} que pode ser atribuída à substituição em grupos –

OH do C-6 da xantana celulósica pelo PVA, e, a banda de número de onda 1428 cm^{-1} relacionada à dobra simétrica de $-\text{CH}_2$, com aumento de largura e altura, confirmando que a reação de substituição nos grupos $-\text{OH}$ do C-6.^{4,13}

Figura 2– Espectro de infravermelho da celulose de sisal pura (CS), do PVA e da celulose modificada (CSM).



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da análise de FTIR realizada concluiu-se que é possível modificar a estrutura da celulose através da inserção do PVA na sua molécula. Para tanto, é preciso inicialmente que a celulose seja submetida a processo de xantatização para tornar a sua estrutura suscetível à modificação, por meio da sua fração amorfa e exposição das hidroxilas dos carbonos, C-2, C-3 e C-6. Os espectrogramas de FTIR confirmaram a modificação pelos aparecimentos das bandas de absorção de números de onda 1154 cm^{-1} e 965 cm^{-1} que evidenciaram a presença do grupo $-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}$ advindo da xantatização da celulose e um novo pico de número de onda 880 cm^{-1} indicando que as reações de substituição ocorreram em grupos $-\text{OH}$ do C-6 da celulose.

Agradecimentos: Os autores agradecem a Capes e ao CNPq pelas bolsas concedidas, e ao PEQ/UFS pela oportunidade de realização deste estudo.

5. REFERÊNCIAS

1. D. Klemm; B. Philipp; T. Heinze; U. Heinze; W. Wagenknecht. Comprehensive Cellulose Chemistry; vol. 2: Functionalization of cellulose. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. 325p.
2. S. Ummartyotin; H. Manuspiya. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015, 41, 402- 412.
3. Suras; V.K. Gupta; P.J.M. Carrott; R. Singh; M. Chaudhary; S. Kushwaha. Bioresource Trchnology. 2016, 216, 1066-1076.
4. C. Wang; H. Wang; G. Gu. Carbohydrate Polymers. 2018, 182, 21-28.
5. M. Sharifi; S. M. Robotjazi; M. Sadri; J. M. Mosaabadi. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018.
6. L. Yue; A. Maiorana; F. Khelifa; A. Patel; J.M. Raquez; L. Bonnaud; R. Gross; P. Dubois; I. M. Zloczower; Polymer. 2018, 134, 155-162.
7. S. Hirano; A. Usuta; T. Midorikawa. Carbohydrate Polymers.1997, 33, 1-14.
8. S. E. Bailey; T. J. Olin; R. M. Bricka; D. D. Adrian. Water Research.1999, 33, 2469-2479.
9. Q. Li; S. Rennekar. Biomacromolecules. 2011, 12, 650-659.
10. D. M. D. Nascimento; J. S. Almeida; M. D. S. Vale; R. C. Leitão; C. R. Muniz; M. C. B. D. Figueirêdo; J. P. Morais. Industrial Crops and Products. 2016, 93, 66-75.
11. C. Khatua; I. Chinya; D. Saha; S. Das; R. Sen; Dhar. International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems. 2015, 8, 1424-1442.
12. T. K. Vo; H. K. Park; C. W. Nam; S. D. Kim; J. Kim. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2018, 60, 485-492.
13. L. Zheng; P. Meng. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016, 58, 391-400.