NANOCRISTAIS DE CELULOSE TRATADOS COM LÍQUIDO IÔNICO EM SOLVENTES DE DIFERENTES POLARIDADES

RODRIGO PASSOS SCHWONKE[1]; DANIEL TAVARES DE FARIAS[2]; RAFAEL DE AVILA DELUCIS[3]

[1]Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – roschwonke@hotmail.com
[2]Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – danieltavaresf7@gmail.com
[3]Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – rafael.delucis@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Nanocristais de celulose (NCC) são uma classe de nanomateriais derivados da celulose encontrada em plantas. Consistem em regiões cristalinas dessas cadeias celulósicas e são obtidos mediante processos químicos, principalmente a chamada hidrólise ácida. Suas características de alta cristalinidade, área superficial elevada, baixa densidade e biodegradabilidade despertaram o interesse desses nanomateriais em aplicações biomédicas, sistemas de armazenagem de energia, embalagens, entre muitos outros (CALLE-GIL; CASTILLO-MARTÍNEZ; CARRETERO-GONZÁLEZ, 2022). A presença de grupos hidroxila na superfície dos CNC confere a eles um caráter hidrofílico, o que pode resultar em baixa dispersão em matrizes apolares (como o PEAD), tornando necessário desenvolver métodos de funcionalização de superfície, que melhorem sua interação com polímeros apolares, resultando em uma melhor transferência de tensão entre carga e matriz e, consequentemente, melhorando as propriedades do material compósito (OBERLINTNER; LIKOZAR; NOVAK, 2021).

A funcionalização dos NCC para alcançar propriedades mecânicas e térmicas específicas tem envolvido técnicas como acetilação, esterificação, silanização, amidização, oxidação TEMPO (RANA; FROLLINI; THAKUR, 2021). Nessa perspectiva, os líquidos iônicos (LIs) como meio de reação para a funcionalização da CNC poderiam desempenhar um papel importante na melhoria da estabilidade térmica e da compatibilidade do CNC funcionalizado em matrizes poliméricas.

Os LIs têm sido usados em materiais celulósicos desintegram os mesmos, formando géis, pastas ou soluções líquidas (SALAMA; HESEMANN, 2020). Portanto, o uso de LIs para modificar o CNC sem desintegra-lo e melhorar sua compatibilidade com polímeros é uma novidade na literatura. Esse processamento requer a escolha adequada do solvente usado para a funcionalização, uma vez que o solvente empregado pode levar à formação de agregados ou baixa dispersão do CNC, resultando em baixa eficiência da reação de funcionalização. Além disso, o etanol é o solvente mais comum para LI. Entretanto, seu alto grau de polaridade leva a uma baixa afinidade química com polímeros termoplásticos e, assim, solventes apolares (como o n-hexano) poderiam ser mais adequados para aplicações que envolvam a incorporação de CNC tratado com LI em polímeros termoplásticos. Portanto, neste estudo, dois solventes (etanol e n-hexano), os quais têm polaridades bem diferentes, foram empregados para modificar CNC com LI.

2. METODOLOGIA

As atividades desenvolvidas nesse trabalho são parte do projeto intitulado “Manufatura avançada utilizando materiais compósitos, polímeros nanocarregados e biopolímeros para vasos de pressão (MACOPV)”, que foi aprovado no edital

FAPERGS 02/2022 - Inova Clusters Tecnológicos. O projeto atualmente está em andamento e o montante total da investido é de R$ 2.632.500,00. O CNC não é fabricado em escala industrial no Brasil e, portanto, foi importado da empresa CelluForce®, que tem cede em Montreal/Canadá. O tratamento dos CNC foi adaptado da metodologia previamente descrita por (KERCHE et al., 2022). Em resumo, 1 grama de CNC foi disperso em 100 mL de etanol ou n-hexano com auxílio de um processador ultrassônico de sonda a 60% de amplitude e modo contínuo por 15 minutos em um banho de gelo. Foi adicionado o líquido iônico 1-hexadecil-3-metilmidazólio (simplificadamente chamado de C16) a uma concentração de 1% em relação à massa de CNC, e a mistura foi colocada em um banho ultrassônico a 50 °C por 30 minutos, seguido pela evaporação do solvente em um evaporador rotativo. Para facilitar a escrita, as amostras de CNC funcionalizadas com solução de LI em etanol ou n-hexano foram designadas como CNC-16E e CNC-16H, respectivamente.

A composição química do CNC, CNC-16E e CNC-16H foi analisada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Shimadzu IR Affinity-1 (Japão), empregando o método convencional de pastilhas de KBr. Os espectros foram registrados na faixa de números de onda de 4000 a 400 cm^{-1}, com uma resolução de 2 cm^{-1} e 64 varreduras. A degradação térmica do CNC, CNC-16E e CNC-16H foi estudada por análise termogravimétrica (TGA) usando o equipamento Shimadzu Analyzer (Japão), modelo DTG60, operando em uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C e taxa de varredura de 10 °C/minuto, sob uma atmosfera de N_2 com uma taxa de fluxo de 20 mL/minuto.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros FTIR de CNC, CNC-16E e CNC-16H. Em todos os espectros são observadas bandas características de vibração de alongamento -OH (próximas a 3300 cm^{-1}) e vibração assimétrica C-H (próximas a 2900 cm^{-1}) (LAMAMING et al., 2015). As bandas bem definidas em 1450 cm^{-1} estão relacionadas com a vibração do anel piranose C-O-C e os picos em 1640 cm^{-1} são associados a água absorvida (LAMAMING et al., 2015). As bandas observadas 1562 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} estão associadas à presença do anel imidazólico do LI.

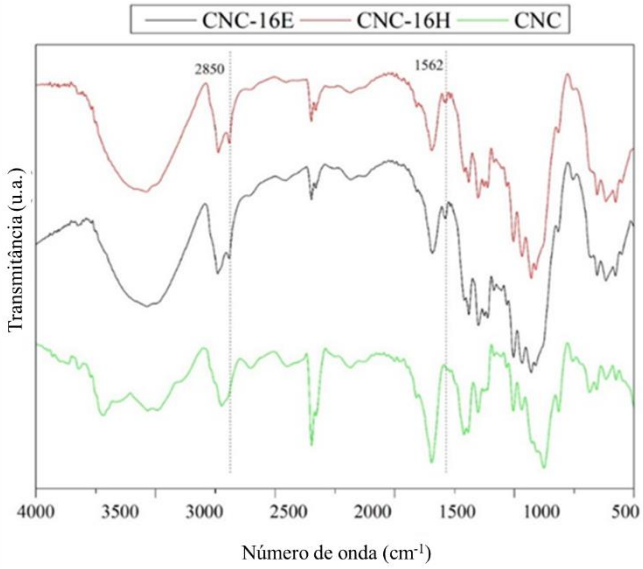

Figure 1 - Espectros de FTIR Curvas dos nanocristais de celulose (CNC) funcionalizados utilizando etanol (CNC-16E) e n-hexano (CNC-16H).

Esses resultados estão em concordância com o estudo de (XU; WANG; WANG, 2010), no qual os autores observaram a presença das mesmas bandas de FTIR ao realizar uma dissolução de celulose microcristalina com soluções etanoicas de um líquido iônico imidazólio. No presente estudo, o uso de etanol ou n-hexano como solventes de LI não afetou as características químicas verificadas por FTIR do CNC tratado, sugerindo que, mesmo tendo polaridades diferentes, a escolha desses solventes orgânicos não teve efeito nas características químicas do CNC funcionalizado.

As curvas termogravimétricas (TGA) dos CNCs antes e após os tratamentos com C16 usando etanol ou n-hexano como solventes são apresentadas na Figura 2A. A curva TGA do CNC exibe um comportamento de degradação térmica típico dos nanocristais de celulose, no qual a primeira etapa da perda de massa que ocorre entre 30 e 120 °C e está relacionada à evaporação da água adsorvida nos CNCs. Após, há uma perda de massa acentuada em torno de 320 °C, associada à despolarização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas da celulose, que são os principais eventos envolvidos no processo de degradação térmica desse polissacarídeo (MORADBAK et al., 2018). As curvas CNC-16E e CNC-16H (referentes aos CNCs funcionalizados com LI) apresentadas na Figura 2A demonstram comportamento semelhante na faixa de temperatura entre 30 e 270 °C, que inicialmente é atribuído à perda de materiais voláteis da celulose e do LI, bem como quebra das ligações formadas entre o LI e os CNCs (KERCHE et al., 2022).

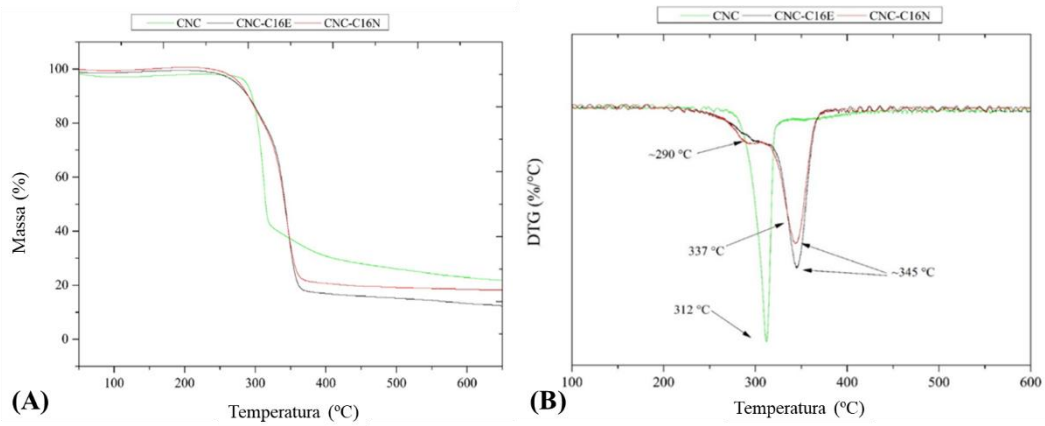

Figura 2 - Curvas termogravimétricas dos nanocristais de celulose (CNC) funcionalizados utilizando etanol (CNC-16E) e n-hexano (CNC-16H).

Nas curvas DTG da Figura 2B, os eventos de degradação térmica são claramente mais evidentes. Para as amostras de CNC tratadas com LI usando etanol ou n-hexano como solvente, um primeiro evento de perda de massa com um pico negligenciável é observado em torno de 290 °C nas curvas CNC-16E e CNC-16H. O segundo evento de perda de massa é verificado pela presença do pico expressivo em torno de 300-350 °C. Esse pico de perda de massa aparece em temperaturas ligeiramente mais elevadas nos CNCs tratados com LI em comparação com a DTG do CNC puro. Esse resultado está associado à elevada estabilidade térmica dos LIs de imidazol, que podem suportar temperaturas de até 400 °C (ESPINO et al., 2014). Assim, no presente estudo, a funcionalização dos CNCs com LI, independentemente do solvente utilizado, atenuou a degradação

térmica, promovendo o deslocamento do pico de degradação máxima observado na curva DTG do CNC puro, que ocorreu a 312 °C para cerca de 345 °C nas curvas DTG CNC-16E e CNC-16H.

4. CONCLUSÕES

O tratamento dos nanocristais de celulose (CNC) com líquido iônico 1-hexadecil-3-metilmidazolium (LI), empregando etanol e n-hexano como solventes do LI, resultou em funcionalizações bem-sucedidas dos CNCs. A funcionalização dos CNCs ocorreu eficientemente, independentemente do solvente, e foi evidenciada pela presença de bandas características do anel de imidazol nos espectros FTIR das amostras tratadas com LI. Essas bandas ocorreram nos espectros das amostras, independentemente do tipo de solvente utilizado na reação, em torno de 1562 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}. A funcionalização dos CNCs aumentou ligeiramente a temperatura máxima de degradação para 345 °C, sugerindo que o LI pode retardar a termodegradação da celulose. Além disso, os resultados indicaram também que os solventes do LI tiveram efeitos similares nas propriedades térmicas do CNC. Esses resultados são importantes para etapas futuras do projeto, em que CNCs tratados com LI serão incorporados em polímeros termoplásticos para a produção de cilindros de pressão para a contenção de líquidos e gases combustíveis.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CALLE-GIL, R.; CASTILLO-MARTÍNEZ, E.; CARRETERO-GONZÁLEZ, J. Cellulose Nanocrystals in Sustainable Energy Systems. **Advanced Sustainable Systems**, v. 6, n. 4, 14 abr. 2022.

ESPINO, E. et al. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 552–559, dez. 2014.

KERCHE, E. F. et al. The influence of ionic liquid concentration on microcrystalline cellulose modification. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 3, p. 100211, jun. 2022.

LAMAMING, J. et al. Cellulose nanocrystals isolated from oil palm trunk. **Carbohydrate Polymers**, v. 127, p. 202–208, ago. 2015.

MORADBAK, A. et al. Isolation of cellulose nanocrystals from Gigantochloa scortechinii ASAM pulp. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 76, n. 3, p. 1021–1027, 23 maio 2018.

OBERLINTNER, A.; LIKOZAR, B.; NOVAK, U. Hydrophobic functionalization reactions of structured cellulose nanomaterials: Mechanisms, kinetics and in silico multi-scale models. **Carbohydrate Polymers**, v. 259, p. 117742, maio 2021.

RANA, A. K.; FROLLINI, E.; THAKUR, V. K. Cellulose nanocrystals: Pretreatments, preparation strategies, and surface functionalization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 1554–1581, jul. 2021.

SALAMA, A.; HESEMANN, P. Recent Trends in Elaboration, Processing, and Derivatization of Cellulosic Materials Using Ionic Liquids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 49, p. 17893–17907, 14 dez. 2020.

XU, A.; WANG, J.; WANG, H. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems. **Green Chem.**, v. 12, n. 2, p. 268–275, 2010.